

THÈSES

présentées à la

FACULTE DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Charles GLEITZER,

*Licencié ès-Sciences Physiques — Ingénieur E.N.S.I.C.,
Attaché de recherches au C.N.R.S.*

PREMIERE THESE :

**Contribution à l'étude des réactions du protoxyde de fer
et de la magnétite sur différents oxydes**

DEUXIEME THESE :

**Propositions données par la Faculté :
Applications des radioéléments à l'analyse chimique**

Soutenues le 13 JUIN 1959 1959, devant la Commission d'examen.

M. H. GUERIN Président.

MM. R. FAIVRE	}	Examineurs
J. AUBRY		
M. LETORT		

THÈSES

présentées à la

FACULTE DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Charles GLEITZER,

*Licencié ès-Sciences Physiques — Ingénieur E.N.S.I.C.,
Attaché de recherches au C.N.R.S.*

PREMIERE THESE :

**Contribution à l'étude des réactions du protoxyde de fer
et de la magnétite sur différents oxydes**

DEUXIEME THESE :

**Propositions données par la Faculté :
Applications des radioéléments à l'analyse chimique**

Soutenues le 1959, devant la Commission d'examen.

M. H. GUERIN	Président.
MM. R. FAIVRE	} Examineurs
J. AUBRY	
M. LETORT	



UNIVERSITE DE NANCY — FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. URION

Assesseur : M. ECHEVIN

Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT, DELSARTE

Professeurs honoraires : MM. DARMOIS E., GUTTON, CROZE, DARMOIS G., RAYBAUD,

FALLOT, LAFFITTE, LERAY, HUSSON, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, OLMER, DODE, GAUTHIER.

Maitres de Conférences Honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

Professeurs :

MM.

CORNUBERT, Chimie organique.
CHEVALLIER, Physique.
URION, Chimie biologique.
DELSARTE, Analyse supérieure.
RÉMY, Zoologie.
ROUBAULT, Géologie.
GUÉRIN, Chimie industrielle.
VEILLET, Biologie animale.
ECHEVIN, Botanique.
WAHL, Chimie org. industr.
BARRIOL, Chimie théorique.
BIZETTE, Physique.

MM.

GUILLIEN, Electronique.
GIBERT, Chimie phys. et électrochimie.
HERVÉ, Calcul diff. et intégral.
LEGRAS, Mécanique rationnelle.
DAVID, Chimie biologique.
BOLFA, Minéralogie.
NICLAUSE, Chimie.
FAIVRE, Physique appliquée.
AUBRY, Chimie minérale.
COMOLET, Mécanique physique.
DUVAL, Génie chimique.
COPPENS, Radiogéologie.

Maitres de Conférences :

MM.

WERNER, Botanique.
FRUHLING, Radiotechnique.
GAYET, Physiologie.
MANGENOT, Phytopathologie.
LIONS, M.M.P.
GARNIER, Agronomie.
BRUHAT, Mathématiques générales.
SADRAN, Géochimie.
CHAPON, Chimie biologique.
HADNI, Physique.
M^{me} ROIZEN, Physique.

MM.

HILLY, Géologie de la Lorraine.
MALAPRADE, Chimie.
RÉGNIER, Chimie minérale.
LE GOFF, Génie chimique.
KERN, Minéralogie.
WEPPE, Minéralogie appliquée.
LERMUSIAUX, Physique de l'état métall.
BERNARD, Géologie.
ARAGNOL, Mathématiques (propédeutique)
BONVALET, Mécanique appliquée.
BASTICK, Chimie.
RENARD, Phys. théor. et nucléaire.

Secrétaire : M. LAPOINTE

A MON PERE,

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MA FEMME, A MON FILS,

Témoignage de profonde affection.

A MON MAITRE, MONSIEUR LE PROFESSEUR J. AUBRY,

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur J. Aubry, dans son laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques. Nous sommes heureux d'assurer notre maître de notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il nous a continuellement porté, et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir par la variété et la compétence de ses conseils.

Nous prions Monsieur le Professeur M. Letort, Directeur Général Scientifique du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France, de trouver ici l'expression de notre gratitude pour la sollicitude qu'il a bien voulu nous témoigner comme parrain au Centre National de la Recherche Scientifique et comme Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Nous remercions Monsieur le Professeur Guérin d'avoir accepté de présider notre jury.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Faivre pour l'aide qu'il nous a apportée dans ce travail par plusieurs clichés de rayons X, ainsi que pour le choix de notre second sujet.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique dont l'appui matériel a permis de poursuivre ces recherches, et à Monsieur le Professeur Wahl pour les facilités que nous avons trouvées à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques sous sa direction.

Nous assurons de notre sincère reconnaissance tous ceux qui nous ont aidé dans notre travail, en particulier Monsieur Péneloux pour ses conseils, et nos camarades de laboratoire Bourret, Etienne, Fléchon, Monnier, Moreau et Offroy, pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Depuis seulement une vingtaine d'années est connue, qualitativement, une réaction intéressante de dismutation du protoxyde de fer : en présence d'oxyde de calcium aux températures inférieures à $1\,070^{\circ}\text{C}$, celui-ci se dismute en fer métal et ferrite dicalcique. Cette réaction est susceptible de se produire en particulier au cours du refroidissement des laitiers basiques de four Martin, et il faut donc lui imputer une partie du fer métal trouvé par l'analyse de ces laitiers, ce qui permet de diminuer d'autant la quantité de fer passé du bain métallique en solution dans le bain d'affinage.

Nous apportons ici une contribution à l'étude de cette réaction : sur le plan théorique par l'évaluation de son affinité, et sur le plan expérimental par la détermination quantitative du fer métal. Nous établissons également une valeur approximative de la chaleur de formation du ferrite dicalcique.

Nous avons pu établir que cette dismutation n'est pas un fait isolé et nous généralisons cette influence de l'oxyde de calcium aux autres oxydes alcalino-terreux et de lithium.

Nous montrons ensuite que la magnétite subit également, à ces températures, une dismutation analogue en fer et ferrite métallique, provoquée par les mêmes oxydes alcalinoterreux et de lithium. Ceci conduit à l'étude de ces ferrites, au point de vue de leur comportement dans une atmosphère oxydo-réductrice, qui est lié directement aux réactions de dismutation du protoxyde de fer. Quelques renseignements complémentaires en résultent, qui permettent de donner des précisions sur le diagramme ternaire Li-Fe-O à 700°C .

Cette dismutation du protoxyde de fer ne se produit pas avec les oxydes métalliques qui lui sont miscibles, bien que l'on connaisse les ferrites correspondants. Nous avons étudié les solutions solides qui en résultent, au point de vue de la non stoechiométrie de l'oxyde ferreux, et en ce qui concerne leur domaine d'existence dans une atmosphère oxydo-réductrice.

Ces mêmes questions se posent également dans les combinaisons du protoxyde de fer. Nous précisons quelques points relatifs aux composés formés avec la silice et l'alumine, ainsi qu'au sujet de la magnétite.

Notre travail se divise en quatre parties :

I. — Dismutations du protoxyde de fer et de la magnétite en fer et ferrites alcalinoterreux et de lithium.

II. — Réduction des ferrites de calcium, baryum et lithium.

III. — Solutions solides du protoxyde de fer avec les oxydes de manganèse et de magnésium.

IV. — Remarques sur les combinaisons du protoxyde de fer avec la silice et l'alumine. Non stoechiométrie de la magnétite.

CHAPITRE I

DISMUTATIONS DU PROTOXYDE DE FER ET DE LA MAGNÉTITE EN FER ET FERRITES DE CALCIUM, STRONTIUM, BARYUM ET LITHIUM

I. — GENERALITES

Protoxyde de fer

Le protoxyde de fer subit en présence d'oxydes basiques une dismutation en fer métal et ferrite (III) suivant le schéma :

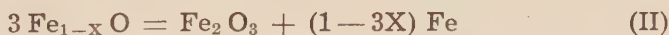


Cette réaction a été observée, dans le cas de l'oxyde de calcium, par R. HAY et J. WHITE [1] et KANZ, SHEIL et SCHULTZ [2] et étudiée par V. CITILLI et A. BURDESE [3], [4]. Mais ces travaux ont été faits par analyse de phases : métallographie et rayons X, donc qualitativement.

Disposant d'une méthode de dosage du fer métal en présence d'oxydes de fer libres ou combinés [6], nous avons vérifié que la réaction en phase solide du protoxyde de fer sur la chaux est quantitative à 900 °C, en tenant compte de la non stoechiométrie de l'oxyde ferreux.

Nous avons ensuite étendu cette réaction aux autres alcalino-terreux : strontium et baryum, puis au lithium.

D'une façon générale on peut considérer ce type de réaction comme une dismutation du protoxyde de fer en fer et oxyde ferrique, suivie d'une réaction de celui-ci sur l'oxyde métallique M O avec formation du ferrite correspondant. L'équation fondamentale de la dismutation est donc :



Il est intéressant de déterminer l'affinité de cette réaction théorique. Dans chaque cas particulier, dans la mesure où l'on connaîtra l'affinité de la réaction de formation du ferrite correspondant, on pourra ainsi prévoir si la réaction globale du type de l'équation (I) doit avoir lieu.

Les grandeurs thermodynamiques intéressant l'équilibre II peuvent être déterminées en attribuant à l'oxyde ferreux une composition donnée. La littérature [5] indique des valeurs qui ont été établies à la limite inférieure d'oxydation de la phase protoxyde de fer : pour la composition $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$. L'équation de dismutation s'écrit alors :



Nous avons établi l'expression de son affinité en fonction de la température absolue en tenant compte des chaleurs spécifiques. Jusqu'à 768 °C (correspondant à la première transformation allotropique du fer), on a :

$$A \text{ (calories)} = 2\,960 + 45,05T - 22,2 T \log T + 8,47 \cdot 10^{-3} T^2 - 10^5 T^{-1}.$$

Ces variations en fonction de la température étant sensiblement linéaires, on peut aussi utiliser l'expression approchée plus simple :

$$A = -15,0 T + 4\,800$$

On voit ainsi que l'affinité décroît quand la température augmente. A la température ordinaire (25 °C) elle est positive et égale à 440 calories. Elle s'annule vers 50 °C et devient négative ensuite. Mais il est important de constater que même à des températures de l'ordre de 700 °C, elle ne prend pas des valeurs très négatives. Pour que la dismutation puisse effectivement se produire il suffira donc d'un apport d'énergie relativement faible, qui sera obtenu par la réaction de formation d'un ferrite à partir de Fe_2O_3 et MO (par exemple : 10 000 calories à 700 °C).

Notons que les changements de variété allotropique du fer se répercutent sur le terme entropique mais n'entraînent pas une grosse variation dans l'expression de l'affinité, et la représentation linéaire peut être étendue jusqu'à 1 000 °C. On commet ainsi une erreur de l'ordre de 3 % admissible pour la suite de nos calculs.

Une dismutation du type représenté par l'équation I, si elle a lieu, doit nécessairement être totale. Cela résulte de l'application de la règle des phases à ce système à trois constituants indépendants : à une température déterminée, et sous vide, le nombre de phases solides pures est au maximum égal à trois. Comme nous avons constamment opéré avec un excès d'oxyde basique, les dismutations de l'oxyde ferreux doivent être complètes, sous réserve de l'existence de certaines miscibilités que nous discuterons dans chaque cas particulier.

Par ailleurs, si les solides ne sont pas des phases pures il faut introduire dans le calcul de l'affinité les valeurs des activités, dans la mesure où elles sont connues.

Magnétite

La littérature ne signale pas de dismutation de la magnétite. Mais

dans le cas de l'oxyde de calcium une telle réaction résulte de la forme du diagramme Fe-Fe₂O₃-CaO tel qu'il a été établi par plusieurs auteurs. Nous indiquons ici la représentation simplifiée de A. BURDESE [4] pour les températures inférieures à 1 070 °C.

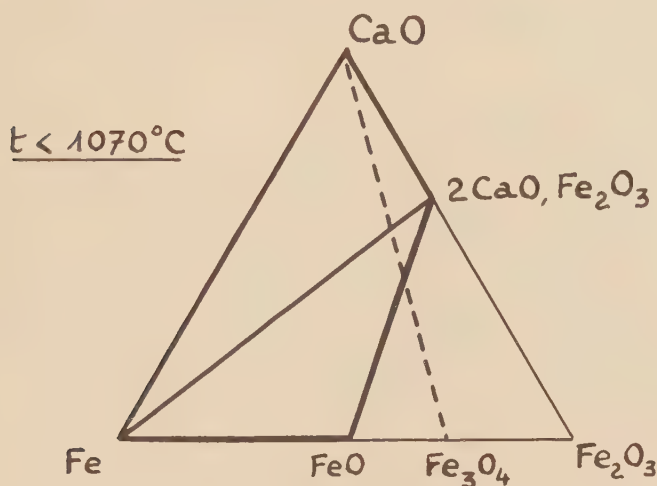
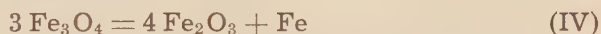


FIGURE 1

On voit qu'il existe un domaine à trois phases : fer, oxyde de calcium, ferrite dicalcique, et on peut réaliser une série de compositions comprises à l'intérieur de ce domaine à partir de mélanges de magnétite et d'oxyde de calcium, aussi bien qu'à partir de mélanges de protoxyde de fer et d'oxyde de calcium.

Comme pour le protoxyde de fer, nous avons étudié ce phénomène par voie chimique et nous l'avons étendu aux autres alcalino-terreux et au lithium, généralisant ainsi un nouveau mode de dismutation de la magnétite suivant le schéma théorique :



suivi de la formation du ferrite correspondant à l'oxyde basique ayant provoqué la dismutation.

Nous pouvons appliquer à cette réaction les mêmes considérations que pour la dismutation du protoxyde de fer et calculer l'expression de l'affinité relative à l'équation IV. On trouve à l'aide des données de la littérature [5] pour l'expression complète en tenant compte des chaleurs spécifiques :

$$A \text{ (calories)} = -24\,640 + 127,8 T - 47,2 T \log T + 7 \cdot 10^{-3} T^2 + 6 \cdot 10^5 T^{-1}$$

Comme précédemment on peut trouver une représentation linéaire qui donne convenablement l'ordre de grandeur de l'affinité :

$$A = -17,25 T - 13\,400 \text{ (valable jusqu'à } 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C).}$$

On voit que l'affinité de cette réaction (purement théorique) est toujours négative, et qu'elle décroît quand la température augmente. Ceci traduit bien la relative stabilité de la magnétite comparée au protoxyde de fer, pour qui, à basse température, la réaction de dismutation a une affinité positive.

Ici encore pour préjuger de la réaction complète on peut ajouter à la valeur ainsi trouvée l'affinité correspondant à la réaction de formation du ferrite envisagé. Mais pour la magnétite il faut mettre en jeu quatre molécules d'oxyde ferrique, conformément à l'équation IV.

Ceci n'est encore valable qu'à la condition que toutes les miscibilités soient négligeables. C'est avec cette même restriction que l'on peut également dire, en application de la règle des phases, que la réaction, à une température donnée, est complète ou ne se produit pas. Il existe en principe une température d'inversion.

II. — MODE OPERATOIRE

Protoxyde de fer

Les produits de départ sont mélangés par broyage au mortier d'agate dans une boîte à gants à l'abri du gaz carbonique et de la vapeur d'eau de l'air (nous reviendrons sur ce point plus loin).

Une difficulté réside dans le choix du récipient où effectuer la réaction. R. HAY et J. WHITE utilisent le platine, mais ils s'aperçoivent que du fer métal est passé en solution dans le support. D'une manière générale, les métaux ne conviennent pas à cause du fer métal; seul l'argent n'en dissoudrait que très peu, mais les expériences sont conduites à une température trop élevée pour utiliser ce métal. Quant aux oxydes, ils réagissent tous plus ou moins avec le couple oxyde ferreux-oxyde alcalino-terreux (ou de lithium). Pour tourner cette difficulté technique, nous avons transformé le mélange de poudres d'oxydes en un bâtonnet en l'agglomérant sous presse, sous une pression de 3 tonnes par centimètre carré. Ce bâtonnet est ensuite introduit dans un tube de silice dont il est isolé par une spirale de platine (dont l'effet sur les matériaux de la réaction peut être négligé).

Le tube de silice est alors rapidement porté à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous un vide entretenu de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure, ceci afin de dégazer la poudre et le récipient. Puis il est scellé et laissé à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant

le temps nécessaire à la réaction (environ 15 heures). On termine par une trempe qui a pour but d'éviter une dismutation parasite du protoxyde de fer (s'il en reste par suite d'une réaction incomplète) en magnétite et fer métal. Cette trempe consiste à plonger dans l'eau froide le tube de silice dès sa sortie du four.

Après ouverture du tube scellé nous étudions le produit de la réaction par l'analyse chimique, complétée par les rayons X et l'observation au microscope.

En ce qui concerne le fer métal il est mis en évidence qualitativement au microscope par transformation en argent grâce au réactif à l'argentosulfocyanure d'ammonium. Il est aussi dosé quantitativement par ce même réactif par la méthode de J. AUBRY et F. MARION [6]. Elle consiste en un déplacement par l'argent (sous forme d'argentosulfocyanure d'ammonium) en milieu tampon acétique; le résidu d'oxydes, après élimination de l'argent par l'eau de brome, est dissous dans l'acide chlorhydrique, et les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont dosés au bichromate. Cette méthode n'est valable que si le ferrite présent est totalement insoluble dans le réactif d'attaque du fer métal. Ceci n'est pas vrai dans le cas du ferrite de lithium et nécessite des réserves pour le baryum.

L'examen aux rayons X permet de vérifier la disparition du protoxyde de fer. Il permet aussi dans certains cas d'établir la nature du ferrite formé, et de constater la présence du fer métal.

Magnetite

Le mode opératoire est sensiblement le même que pour l'oxyde ferreux. Mais il y a lieu de noter qu'ici la quantité de fer libéré dans ce deuxième type de réaction est encore beaucoup plus faible que dans le premier. Aussi sa vérification quantitative est-elle plus délicate. Cependant la plus faible réactivité de la magnétite rend heureusement moins aiguë le danger d'oxydation parasite pendant la phase de mise en température.

D'autre part la trempe est ici moins nécessaire que pour l'oxyde ferreux puisque la magnétite est stable aux basses températures aussi. Nous la maintenons simplement pour stabiliser l'état d'équilibre à la température de la réaction.

III. — PREPARATION DES REACTIFS

Protoxyde de fer et magnétite

Ces produits sont préparés par réduction d'oxyde ferrique, celui-ci étant obtenu par calcination d'oxalate ferreux, dans une capsule de

platine, à l'air. La réduction est opérée dans l'appareil décrit au chapitre II (« Réduction des ferrites ») à des températures comprises entre 700 et 1 000 °C. Dans chaque préparation on termine par une trempe suivie d'une analyse pour déterminer en particulier la composition exacte du protoxyde de fer non stoechiométrique.

Oxydes alcalino-terreux

Notons tout d'abord qu'il est nécessaire ici de les préparer très purs : particulièrement exempts de traces de carbonate ou d'hydrate, et d'éviter au cours de leur manipulation toute contamination par le gaz carbonique et la vapeur d'eau de l'air. En effet, si on emploie pour la réaction des produits légèrement hydratés ou carbonatés, ceux-ci, au cours du chauffage sous vide perdent, en présence d'un réducteur, leur vapeur d'eau et leur gaz carbonique à une température où ils oxydent le protoxyde de fer ou le fer métal déjà formé.

Nous avons donc préparés SrO et BaO par dissociation des carbonates sous vide ou par décomposition des nitrates dans un courant d'azote désoxygéné et soigneusement desséché et décarbonaté. C'est la première méthode qui donne les meilleurs résultats.

Nous les avons ensuite manipulés dans une boîte à gants d'atmosphère exempte de vapeur d'eau et de gaz carbonique, jusqu'à la phase d'agglomération sous presse qui se fait nécessairement à l'air.

Oxyde de béryllium

On précipite l'hydrate par action de l'ammoniaque sur une solution de nitrate de béryllium. Le gel obtenu est abondamment lavé par de l'eau ammoniacale puis déshydraté par chauffage à 900 °C sous vide.

Oxyde de lithium

1) *Principe* :

Il est théoriquement facile de préparer l'oxyde de lithium anhydre par décomposition thermique du nitrate, du carbonate ou de l'hydroxyde de lithium. Mais une telle préparation est plus théorique que pratique : en effet les produits de départ fondent avant décomposition, et une fois à l'état liquide grimpent par capillarité le long des parois des nacelles et se répandent dans le tube laboratoire.

Nous avons repris et amélioré une méthode due à de FORCRAND [8] modifiée par PIERRON [9] : l'oxyde de lithium était préparé par décomposition thermique du peroxyde de lithium solide, lui-même obtenu par action de l'eau oxygénée sur une solution saturée de lithine dans l'éthanol à 95°. Mais la solubilité de la lithine dans l'alcool est faible, et il est nécessaire de manipuler de grands volumes de solution pour préparer

de petites quantités d'oxyde. A. J. COHEN [10] diminuait déjà les volumes utilisés en remplaçant la lithine par l'éthylate de lithium. Nous avons amélioré la méthode [7] en opérant avec le méthylate de lithium en solution saturée dans le méthanol, ce qui est bien plus avantageux : voici les solubilités de l'hydroxyde et des alcoolates, telles que nous les avons déterminées à 20 °C : (dans les solvants anhydres) :

LiOH dans l'éthanol : 5 g/1, soit, exprimé en lithium : 1,5 g/1;

LiOC₂H₅ dans l'éthanol : 20 g/1, soit, exprimé en lithium : 3 g/1;

LiOCH₃ dans le méthanol : 90 g/1, soit, exprimé en lithium : 17 g/1.

Nous faisons la précipitation du peroxyde en présence d'un léger excès de méthylate par rapport à la quantité d'eau oxygénée utilisée, sinon le précipité renferme de l'eau oxygénée. L'eau oxygénée est préalablement purifiée pour éviter la contamination de l'oxyde par du phosphate de lithium provenant de l'acide stabilisant de l'eau oxygénée commerciale.

2) Mode opératoire.

Le méthylate de lithium se fait par action du métal sur le méthanol. Cette opération effectuée, on centrifuge la solution sous atmosphère d'azote, pour éliminer les parties insolubles provenant d'impuretés dues à l'altération superficielle du lithium et à la carbonatation de la solution.

L'eau oxygénée à 110 volumes est distillée sous vide : neutralisée par de la lithine en excès, elle est introduite goutte à goutte dans un rectificateur maintenu à 100 °C. Le distillat se trouve purifié et enrichi; il constitue une eau oxygénée à 145 volumes environ.

Après avoir titré la solution de méthylate et l'eau oxygénée, on introduit un volume mesuré de méthylate de lithium dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; on porte cette solution à l'ébullition, on y ajoute 90 % de la quantité théorique d'eau oxygénée, ce qui provoque la précipitation. On maintient l'ébullition environ 30 minutes. Le précipité de peroxyde est filtré sur essoreuse, puis lavé avec du méthanol chaud. Après avoir été maintenu quelques heures dans un exsiccateur sous vide, en présence d'anhydride phosphorique, ce produit constitue alors du peroxyde à 98,5 % de pureté, contenant encore un peu d'eau.

Ce peroxyde est placé dans une nacelle en nickel, que l'on introduit dans un four sous vide. Si le peroxyde était pur, une température de 300 °C serait suffisante pour une dissociation totale. Mais pour décomposer la petite quantité d'hydrate, il est nécessaire de porter la température à 800 °C. On se trouve alors au-dessus du point de fusion, mais la masse d'oxyde anhydre retient la très petite quantité de lithine fondue qui n'a plus tendance à s'échapper hors de la nacelle.

IV. — DISMUTATIONS DU PROTOXYDE DE FER

A. — CAS DE L'OXYDE DE CALCIUM

Nous avons étudié essentiellement, dans ce cas, dans quelle mesure la réaction est quantitative suivant :



Il faut noter que s'il existe plusieurs ferrites du métal envisagé, c'est toujours le moins riche en fer qui se produit dans ce type de dismutation : ici c'est le ferrite dicalcique $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, 2Ca O en écriture dualistique.

Les grandeurs thermodynamiques relatives à ce ferrite ne sont pas toutes connues. Les publications du Bureau des Mines des Etats-Unis donnent son entropie standard et sa chaleur spécifique : [11], [12]

$$S_{298}^0 = 4,6 \text{ cal/d}^\circ/\text{mole}$$

$$C_p = 59,24 - 11,68 \cdot 10^5 \text{ T}^{-2}.$$

Mais on ignore sa chaleur de formation. Cependant, par des considérations basées sur la réduction de ce ferrite par les mélanges $\text{H}_2 - \text{H}_2 \text{O}$, nous montrerons au chapitre II que cette chaleur de formation doit être de l'ordre de 9 000 calories à 25°C .

Ceci étant établi, l'affinité de la réaction de formation du ferrite dicalcique peut être évaluée et vaut à 900°C : 11 500 calories. Or celle de la réaction de dismutation du protoxyde de fer, à la même température, est négative et vaut : — 12 800 calories. La valeur de l'affinité pour l'ensemble de la réaction de dismutation est donc légèrement négative. Mais il faut faire aussi intervenir à cette température de 900°C les diverses miscibilités du système.

Au point de vue de la formation de solutions solides intervient ici essentiellement celle des deux oxydes de départ. V. CIRILLI et A. BURDESE [13] ont déterminé, par mesure des paramètres, la solubilité de $\text{Fe}_{1-x} \text{O}$ (à sa limite inférieure d'oxydation) dans Ca O à 900°C . Elle serait de l'ordre de 5 % en moles, ce qui est compatible avec un rapport de 1,28 pour les rayons ioniques de Ca^{2+} et Fe^{2+} .

Ceci doit avoir pour conséquence de limiter la dismutation à la seule quantité de protoxyde non dissoute dans Ca O , et l'état final doit alors être représenté par les trois phases : fer métal, ferrite dicalcique, chaux saturée d'oxyde ferreux.

D'après A. BURDESE [4], il y aurait également une légère miscibilité entre le ferrite dicalcique et le protoxyde de fer (celui-ci étant

toujours pris à sa limite inférieure d'oxydation). Mais à 900 °C elle serait négligeable.

Il n'y a pas, à notre connaissance, d'autre solution solide parmi les constituants de la réaction. Il résulte donc de ces considérations une limitation de l'avancement de la réaction par suite d'une dissolution d'oxyde ferreux dans Ca O. Mais comme cette solution solide est soluble dans le milieu tampon acétique du réactif à l'argentsulfocyanure, le dosage du fer métal est faussé par excès. Toutefois le calcul montre que cet écart est assez faible, de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience, d'autant plus que nous avons expérimenté avec un protoxyde de fer qui n'est pas à sa limite inférieure d'oxydation, et pour lequel la solubilité dans la chaux est encore vraisemblablement inférieure à celle indiquée par CIRILLI et BURDESE pour le protoxyde limite.

Les conséquences de ces diverses miscibilités sur la valeur de l'affinité de la réaction ne peuvent être calculées exactement puisqu'on ne connaît pas les valeurs des activités. Qualitativement on peut dire que la formation des solutions solides entre l'oxyde de calcium et l'oxyde ferreux tend à diminuer l'affinité de la réaction, tandis que la dissolution du ferrite dans le protoxyde de fer tend à l'augmenter.

Expériences et résultats

Protoxyde de fer initial : caractérisé par $X = 0,075$. (Notons qu'à 300 °C l'oxyde limite côté fer correspond à $X = 0,052$)

Rapport des constituants du mélange initial : $\frac{\text{Ca O}}{\text{Fe O}} = 1,26$ au lieu de 0,67 dans l'équation V.

Réaction : 3 heures à 900 °C.

Fer métal : on trouve 96,5 % de la quantité calculée d'après l'équation V, compte tenu d'une solubilité de 5 % de l'oxyde ferreux dans Ca O.

Le résidu est totalement ferrique, ce qui confirme bien la totale disparition du fer ferreux exception faite de la solution solide dans la chaux.

Dans une expérience antérieure, effectuée dans un tube d'alumine frittée, la vérification quantitative était moins bonne, sans doute par suite d'une réaction du protoxyde de fer sur le support.

B. — CAS DES OXYDES DE STRONTIUM ET BARYUM

Nous avons étendu cette réaction de dismutation du protoxyde de fer, ainsi vérifiée pour le calcium, aux autres alcalino-terreux : strontium et baryum, dont on connaît plusieurs ferrites, bien que les systèmes

$\text{Ba O} - \text{Fe}_2 \text{O}_3$ et $\text{Sr O} - \text{Fe}_2 \text{O}_3$ soient incomplètement élucidés. Parmi les composés signalés, nous nous intéressons plus spécialement aux plus riches en oxydes basiques, puisque ce sont ceux qui sont susceptibles d'intervenir ici. Remarquons qu'ils ont été beaucoup moins bien étudiés, jusqu'à présent, que les ferrites plus riches en fer dont les propriétés magnétiques sont très utilisées.

Pour Ba O on ne trouve pas dans la littérature de combinaison du type ferrite (III) plus riches en Ba O que le métaferrite : $\text{Ba Fe}_2 \text{O}_4$ (ou $\text{Ba O}, \text{Fe}_2 \text{O}_3$). D'après H. FORESTIER [14] c'est un composé ferromagnétique qui appartient au système hexagonal compact. Il faut cependant noter que certains auteurs [15] présument aussi l'existence de $\text{Ba O}, 2 \text{Fe}_2 \text{O}_3$ sans être en mesure de définir sa structure. S. HILPERT envisage également $\text{Ba O}, 3 \text{Fe}_2 \text{O}_3$ comme possible [16]. Enfin le composé $\text{Ba O}, 6 \text{Fe}_2 \text{O}_3$ est, lui, bien connu : c'est un produit ferromagnétique qui cristallise dans le système hexagonal.

Pour Sr O on connaît également le métaferrite $\text{Sr Fe}_2 \text{O}_4$ (ou $\text{Sr O}, \text{Fe}_2 \text{O}_3$), dont les propriétés, selon FORESTIER, sont très voisines de celles de son homologue au baryum : ferromagnétisme et système hexagonal compact. Toutefois HILPERT lui trouve une structure différente selon qu'il le prépare à partir de l'oxyde ou à partir du carbonate de strontium, ces deux structures étant elles-mêmes différentes de celle donnée par FORESTIER. Par ailleurs, un travail assez ancien [17] signale $\text{Fe}_2 \text{O}_3, 2 \text{Sr O}$ sans détermination de structure. HILPERT [16] admet aussi $\text{Sr O}, 2 \text{Fe}_2 \text{O}_3$ et la considère comme la combinaison la plus riche en oxyde ferrique. Pourtant plusieurs auteurs retiennent aussi $\text{Sr O}, 6 \text{Fe}_2 \text{O}_3$ comparable à son homologue au baryum.

Au sujet de la formation de solutions solides nous avons ici beaucoup moins de renseignements que pour la chaux. Cependant on peut prévoir que le protoxyde de fer est assez peu soluble dans Sr O , et encore moins dans Ba O , compte tenu du rapport des rayons ioniques de ces métaux à celui du fer ferreux, d'une part, et des résultats connus pour Ca O d'autre part. (Fe^{2+} : 0,83 — Ca^{2+} : 1,06 — Sr^{2+} : 1,27 — Ba^{2+} : 1,53 Angström). Cette solubilité doit donc être négligeable pour le strontium et quasi nulle pour le baryum. Quant aux miscibilités entre les autres constituants de la réaction, faute de les connaître, on pourra essayer de les déduire des résultats des dismutations.

Au point de vue du calcul de l'affinité trop de données thermodynamiques sont manquantes, relatives à ces différents ferrites, pour le moment.

Expérience et résultats pour Ba O

Protoxyde de fer initial : caractérisé par $X = 0,085$.

Oxyde de baryum initial : préparé par décomposition thermique du nitrate à 750°C .

Rapport des constituants du mélange initial : $\frac{\text{Ba O}}{\text{Fe}_{1-x}\text{O}} = 0,65$ au lieu de 0,33 dans l'équation :



pour laquelle nous avons envisagé parmi les ferrites cités plus haut celui qui est le moins riche en fer.

Réaction : 15 heures à 900 °C.

Fer métal : on trouve 98 % de la quantité calculée par l'équation VI. Le résidu d'oxydes est totalement ferrique. Mais la nature du ferrite de baryum formé n'a pas pu être précisée aux rayons X.

Par conséquent, si la dismutation par Ba O est bien établie puisque la répartition des valences du fer correspond bien à l'équation fondamentale II, il reste à étudier la nature du ferrite de baryum. Nous y reviendrons plus loin à propos des dismutations de la magnétite, ainsi qu'au chapitre II où nous parlons de la réduction du métaferrite de baryum.

Expérience et résultats pour Sr O

Protoxyde de fer initial : $X = 0,090$.

Oxyde de strontium : préparé par dissociation du carbonate à 950 °C sous un vide de l'ordre de 0,01 mm de mercure.

Rapport des constituants de la réaction : $\frac{\text{Sr O}}{\text{Fe}_{1-x}\text{O}} = 0,71$ au lieu de 0,33 dans l'équation :



Réaction : 15 heures à 900 °C.

Fer métal : on trouve 104 % de la quantité calculée d'après l'équation VII. Ce résultat par excès peut faire penser à une solution solide de l'oxyde ferreux dans Sr O qui se serait dissoute dans le réactif d'attaque du fer. En fait cet écart est à peine supérieur, comme ordre de grandeur, aux erreurs d'expérience, et dans les limites de celles-ci il ne reste que peu de place pour une telle solution solide, qu'il faudrait limiter à 1 % (en moles) environ. Le résidu d'oxydes est totalement ferrique. C'est un produit brun, légèrement ferromagnétique.

C. — CAS DE L'OXYDE DE LITHIUM

Après les alcalino-terreux, nous avons envisagé le lithium, de propriétés voisines, et ce cas, a priori, se présente comme très favorable pour une dismutation du même genre. En effet, le rayon ionique du lithium (0,78 Angström pour la coordinence 6) est voisin de celui de

l'ion ferreux dans le protoxyde de fer (0,83 Å). On peut donc imaginer une importante substitution; mais le changement de valence implique que ce remplacement doit entraîner le passage d'une partie du fer à la valence 3, et l'opération peut se schématiser : $2 \text{Fe}^2 = \text{Fe}^3 + \text{Li}^1$.

Un tel phénomène a déjà été observé par E. J. W. VERWEY pour la substitution du lithium au cobalt et au nickel [18] et par R. COLLONGUES pour la même substitution au fer précisément [19]. On est ainsi conduit à la formation des deux ferrites de lithium :

— Li Fe O_2 , ou $\text{Li}_2 \text{O}$, $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, cubique à faces centrées et paramagnétique comme le protoxyde de fer; nous l'appellerons « ferrite type protoxyde ».

— $\text{Li Fe}_5 \text{O}_8$, ou $\text{Li}_2 \text{O}$, $5 \text{Fe}_2 \text{O}_3$, spinelle et ferromagnétique comme la magnétite; nous l'appellerons « ferrite type magnétite ».

Cette substitution, COLLONGUES la démontre indirectement en établissant l'existence de solutions solides entre le protoxyde de fer et le ferrite type protoxyde d'une part, et aussi entre la magnétite et le ferrite type magnétite d'autre part. Ici nous prouvons également cette substitution, mais en faisant agir directement $\text{Li}_2 \text{O}$ sur l'oxyde ferreux, (le cas de la magnétite sera étudié au paragraphe V) suivant :



Conditions expérimentales de la dismutation

Nous avons opéré aux températures de 800 et 900 °C où le ferrite type protoxyde est cubique à faces centrées, et aussi à 640 °C où, selon COLLONGUES, il est quadratique, la transformation ayant lieu à 670 °C.

Nous avons effectué une série d'expériences dans laquelle le rapport $\frac{\text{Li}_2 \text{O}}{\text{Fe}_{1-x} \text{O}}$ prend les valeurs : 0,87 — 0,88 — 1,15 — 1,17 — 1,20 au lieu de 0,33 dans l'équation VIII. Le temps de réaction était d'au moins 7 heures à 800 °C et 900 °C et de 40 heures à 640 °C.

Etude des produits de la réaction par l'analyse chimique

Le fer métal peut être mis qualitativement en évidence par l'observation au microscope de l'attaque à l'argentsulfocyanure. Mais sur le plan quantitatif nous trouvons des résultats systématiquement par excès par rapport à l'équation VIII. Ceci s'explique par une hydrolyse du ferrite de lithium entraînant une dissolution de fer ferrique qui se trouve réduit en fer ferreux par l'argent métal (lui-même déplacé par le fer métal).

Pour éviter cette hydrolyse nous avons utilisé un autre réactif

d'attaque, anhydre celui-ci, constitué par du chlorure mercurique dans l'alcool éthylique. Mais ici au contraire le fer métal n'est pas entièrement dissous, et de plus, la partie transformée en fer ferreux se montre, dans ce milieu, éminemment oxydable.

Nous avons alors essayé de faire porter la mesure sur la quantité d'argent réduit au cours de l'attaque par l'argentosulfocyanure. Cette valeur, utilisée comparativement avec celle donnée par le dosage des ions ferreux, doit en effet permettre de remonter à la quantité initiale réelle de fer métal. Mais nous nous sommes aperçus qu'une petite partie de cet argent est constamment réoxydé, et ceci malgré de multiples précautions : attaque à l'abri de l'air et sous hydrogène désoxygéné; réactif ayant séjourné sur une autre fraction d'argent réduit (afin de consommer l'oxygène dissous); remplacement du tampon acétique par un tampon à l'hexaméthylène tétramine (à cause de la présence possible d'acide peroxyacétique); filtration et lavages sous hydrogène désoxygéné. Le résultat obtenu dans ces conditions est cependant toujours inférieur à 98 % de la quantité théorique, l'écart étant généralement compris entre 2 et 6 %.

Etude aux rayons X

Les résultats sont ici au contraire assez probants. Dans le produit de la réaction, outre le fer métal, on observe les raies d'un produit cubique à faces centrées, de paramètre : $4,14 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$. Il s'agit donc du ferrite Li Fe O_2 auquel COLLONGUES attribue le paramètre de $4,138 \text{ \AA}$. Comme le protoxyde de fer initial avait un paramètre de $4,31 \text{ \AA}$, on voit que le ferrite obtenu est à peu près pur, et que, s'il s'agit d'une solution solide entre le ferrite et le protoxyde de fer, son titre en protoxyde est très faible, certainement inférieur à 5 %. Une mesure plus précise du paramètre permettrait de mieux définir cette valeur.

Comme précédemment pour le baryum, nous avons cherché à confirmer ces résultats en examinant la réduction du ferrite type protoxyde (cf. chapitre II).

Conclusion

Cette nouvelle dismutation du protoxyde de fer est donc assez bien établie dans le cas du lithium. Parmi les autres alcalins, seul l'ion sodium est encore susceptible de donner une importante substitution du fer ferreux : son rayon ionique est de $0,98 \text{ \AA}$ pour la coordinence 6. Mais devant le caractère basique accentué des oxydes alcalins la dismutation pourrait cependant se produire; le mécanisme serait alors le même que dans le cas des alcalino-terreux. Mais la manipulation des oxydes alcalins anhydres constituerait une grosse difficulté expérimentale.

D. — CAS DE L'OXYDE DE BERYLLIUM

Dans ce cas tout à fait particulier il est moins facile de prévoir les phénomènes. En effet d'une part le rayon ionique de l'ion béryllium : 0,34 Å est trop différent de celui de l'ion ferreux pour la formation d'une solution solide. Ceci est donc en faveur d'une dismutation. Mais d'autre part l'oxyde de béryllium, hexagonal du type Wurtzite, où le béryllium est tétracoordonné et la liaison métal oxygène partiellement covalente, représente un édifice cristallin relativement plus solide, plus rigide que les précédents oxydes alcalino-terreux. De plus l'existence, à température élevée, du ferrite de béryllium est douteuse : selon G. HUTTIG [20] il n'y aurait pas de combinaison entre Be O et $\text{Fe}_2 \text{O}_3$; mais FORESTIER et GALAND [21] considèrent que le ferrite se forme à basse température, mais se décompose vers 360 °C.

Nous avons donc fait une expérience pour essayer d'élucider cette question. Mais il ne fallait pas songer à opérer à moins de 360 °C à cause de la faible réactivité de Be O à cette température, et aussi parce que le protoxyde de fer se trouverait ainsi en dehors de sa zone de stabilité. Nous avons donc opéré à 900 °C ce qui limitait beaucoup les chances de la dismutation.

Le protoxyde de fer de départ est caractérisé par $X = 0,091$.

L'oxyde de béryllium est préparé en déshydratant l'hydroxyde par chauffage à 500 °C sous vide.

La composition initiale se traduit par un rapport $\frac{\text{Be O}}{\text{Fe}_{1-X} \text{O}} = 0,51$ au lieu de 0,33 correspondant à l'équation de formation de $\text{Be Fe}_2 \text{O}_4$.

Après un chauffage de 20 heures à 900 °C sous vide suivi d'une trempe, le produit se montre totalement exempt de fer métal. Celui-ci ne peut en effet être décelé, ni par le magnétisme, ni par l'observation au microscope de l'attaque à l'argentsulfocyanure (pourtant ce dernier moyen est extrêmement sensible).

Devant ce résultat négatif il est bon de signaler que nous avons vérifié que le degré d'oxydation moyen du fer n'a pas varié au cours de ce traitement par suite d'une oxydation parasite. Pour cela il nous a suffi de dissoudre le produit étudié dans l'acide chlorhydrique et de doser le rapport : fer total / fer ferreux. Nous trouvons qu'il est passé de 1,26 à 1,32 correspondant à une oxydation très faible, sans doute provoquée par les gaz adsorbés sur les parois du tube de silice.

De ce résultat négatif on peut cependant retenir le fait que l'oxyde de béryllium est un réfractaire qui résiste à l'action du protoxyde de fer, ce qui n'est pas le cas des autres réfractaires (silice, alumine, zircone, chaux, magnésie).

V. — DISMUTATION DE LA MAGNETITE

A. — CAS DE L'OXYDE DE CALCIUM

Le ferrite correspondant est encore le ferrite dicalcique. La quantité minima d'oxyde de calcium nécessaire pour provoquer la dismutation complète est donnée par l'équation :



traduisant les proportions des constituants de départ à la limite du domaine à trois phases : fer - ferrite dicalcique - oxyde de calcium. On peut plus simplement retenir que le rapport Ca/Fe doit être supérieur à 8/9. En-dessous de cette valeur la composition correspondrait au domaine : fer - ferrite dicalcique - protoxyde de fer et devrait se poursuivre jusqu'à consommation de l'oxyde de calcium. Nous nous sommes donc placés dans le premier cas où la dismutation est complète, et par conséquent plus probante.

Pour le calcul de l'affinité à 900 °C on doit comme précédemment pour le protoxyde de fer, tenir compte de deux termes : la dismutation de trois molécules de magnétite consommerait 33 700 calories, tandis que la formation de quatre molécules de ferrite dicalcique à partir des oxydes apporterait $11\,450 \times 4 = 45\,800$ calories. L'affinité de la réaction complète est donc nettement positive. Mais ce chiffre n'a pas une valeur absolue, car il faut encore tenir compte des différentes miscibilités.

Au point de vue des possibilités de dissolution à l'état solide, le remplacement du protoxyde de fer par la magnétite, élimine la principale solution solide que nous avons retenu, car le couple magnétite - ferrite dicalcique, selon BURDESE [4], constitue un système purement binaire pour toute composition à 1 100 °C. Donc à 900 °C s'il existe une miscibilité, elle est négligeable. Par conséquent la dismutation doit être totale jusqu'à consommation de la magnétite, pourvu que le rapport

$\frac{\text{Ca}}{\text{Fe}}$ soit supérieur à 0,89.

Expérience et résultats

L'oxyde de calcium est préparé par dissociation du carbonate sous vide à 700 °C.

Dans le mélange réactionnel le rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{Fe}}$ est de 1,7.

La réaction est de 15 heures à 900 °C.

Fer métal : on en trouve 104 % de la quantité calculée d'après l'équation IX, soit un léger excès, à peine supérieur aux erreurs d'expé-

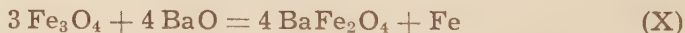
rience. En effet le fer métal dans cette dismutation, représente seulement 3 % (en poids) des produits de la réaction, au lieu de 9 % environ dans le cas du protoxyde; d'où la difficulté de le doser avec précision, car si on augmente la prise d'essai on risque de rendre trop alcalin le milieu d'attaque, malgré le tampon acétique, et de faire précipiter l'hydroxyde ferreux.

De manière à faire abstraction de l'excès de chaux utilisé, on peut rapporter la quantité de fer métal trouvé à la seule magnétite de départ. Ce mode d'expression a l'avantage d'être plus général et de permettre une éventuelle comparaison entre les résultats obtenus avec les différents oxydes basiques. Donc reportons nous à l'équation IV : le fer métal représente 8,0 % des produits de la réaction (ou de la magnétite initiale), et ici nous trouvons 8,35 %.

Le résidu de l'attaque du fer métal, après élimination de l'argent, représente normalement le ferrite dicalcique pur. Nous vérifions par dissolution chlorhydrique qu'il s'agit bien d'un produit totalement ferrique. Ceci est obligatoire puisque nous avons trouvé la quantité de fer métal prévue, mais il est utile de le confirmer de manière à exclure une éventuelle réduction, par des vapeurs de graisse par exemple.

B. — CAS DES OXYDES DE STRONTIUM ET BARYUM

Comme dans le paragraphe correspondant du chapitre sur les dismutations du protoxyde de fer, nous retiendrons pour les formules des ferrites de strontium et de baryum : SrFe_2O_4 et BaFe_2O_4 comme étant les plus riches en alcalino-terreux. D'où les équations suivantes fixant les quantités minima d'oxydes basiques assurant la dismutation complète :



Au point de vue des miscibilités possibles nous avons assez peu de renseignements. Cependant les essais de substitution par J. BÉNARD [22] dans la magnétite montrent qu'à une température de 800 °C il n'existe pas la moindre solution solide entre la magnétite et ces deux ferrites (qui ne sont pas du type spinelle).

Cas de l'oxyde de baryum

— L'oxyde de baryum vient de la dissociation du carbonate à 1 150 °C sous un vide de l'ordre de 2 microns de mercure, et dans une nacelle en nickel.

— Le rapport des constituants est caractérisé par $\frac{\text{Ba}}{\text{Fe}} = 0,71$ au lieu de $\frac{4}{9}$, soit 0,44 dans la réaction X.

Réaction : 15 heures à 900 °C.

— Fer métal : on trouve encore un léger excès : 104 % de la quantité prévue, ou 8,35 % rapporté à la magnétite. Mais il faut noter qu'au cours de l'attaque nous avons observé la formation d'une coloration rouge. Cependant si on tient compte de l'extrême sensibilité du complexe sulfocyanure ferrique, ce phénomène peut être considéré comme négligeable.

Le résidu de l'attaque du fer est un produit brun, légèrement ferromagnétique, correspondant en cela aux propriétés de BaFe_2O_4 . Mais nous n'avons pas pu établir aux rayons X la nature de ce composé.

Cas de l'oxyde de strontium

— L'oxyde de strontium provient du carbonate chauffé à 1 000 °C sous un vide de quelques microns de mercure dans une nacelle en nickel.

— Le rapport des constituants est donné par $\frac{\text{Sr}}{\text{Fe}} = 1,05$ au lieu de 0,44 dans l'équation XI.

— Réaction : 20 heures à 900 °C.

— Fer métal : on trouve 101,5 % de la quantité escomptée, ou 8,2 % rapporté à la manétite. Le résidu, brun, n'est pas ferromagnétique. Cette différence entre baryum et strontium peut s'expliquer en admettant la formation dans le premier cas d'une petite quantité d'oxyde de Malaguti (sesquioxyde cubique) par suite d'une légère hydrolyse du ferrite de baryum pendant l'attaque, car cet oxyde est ferromagnétique.

C. — CAS DE L'OXYDE DE LITHIUM

Ici Collongues ayant montré l'existence d'une solution solide complète entre la magnétite et le ferrite type magnétite, on peut encore s'attendre à une substitution provoquant la dismutation du fer ferreux. Mais nous verrons qu'en fait le ferrite issu de cette réaction n'est pas celui-ci, mais le ferrite type protoxyde de fer, ce qui se comprend si on tient compte de la présence d'oxyde de lithium libre. Il en résulte que l'équation fixant la quantité d'oxyde basique assurant la dismutation complète peut s'écrire :



Le rapport des produits de départ est caractérisé par $\frac{\text{Li}}{\text{Fe}} = 1,33$ au lieu de 0,89 dans l'équation XII.

La réaction est de 18 heures à 800 °C.

Comme pour l'action de l'oxyde de lithium sur le protoxyde de fer, la méthode d'attaque sélective du fer métal est en défaut, mais les produits de la réaction peuvent être vus qualitativement par les rayons X : on peut constater l'existence du fer métal (en quantité assez faible car seule la raie 110 est visible) et du ferrite type protoxyde, caractérisé par sa structure cubique à faces centrées et par son paramètre.

Ainsi par nos expériences de dismutation du protoxyde et de la magnétite, nous avons établi dans le diagramme Fe-Li-O (aux températures de l'ordre de 700-800 °C) la présence d'un domaine à trois phases : fer-oxyde de lithium-ferrite de lithium type protoxyde, ceci étant confirmé par notre étude sur la réduction de ce même ferrite.

Avec ce résultat, et grâce aux renseignements donnés par Collongues [19] et cités plus haut, nous sommes maintenant en mesure de tracer dans ses grandes lignes le diagramme Li-Fe-O. Cependant un certain nombre de points ont besoin d'être précisés.

En particulier dans la solution solide du protoxyde de fer et de son ferrite homologue, Collongues ne tient aucun compte de la non stoechiométrie de l'oxyde ferreux. On sait seulement que le paramètre de son protoxyde est de 4,280 Å, ce qui correspond à la composition $\text{Fe}_{0,923}\text{O}$, et représente dans le domaine d'existence de la phase protoxyde de fer un point tout à fait quelconque. Or, par suite de ce phénomène de non stoechiométrie, ces solutions solides ne peuvent se traduire dans le diagramme ternaire par une simple ligne; il doit leur correspondre un domaine d'une certaine épaisseur limité sur l'axe Fe-Fe₂O₃ par les compositions extrêmes de l'oxyde ferreux à cette température.

C'est pourquoi, de manière à préciser davantage la forme de ce domaine, nous avons étudié (au chapitre II) la réduction du ferrite de lithium type magnétite. En effet, au cours de cette opération on doit traverser ce domaine, et si la courbe de réduction présente des discontinuités assez nettes, on peut en déduire les valeurs des compositions limites.

CHAPITRE II

RÉDUCTION DES FERRITES ALCALINO-TERREUX ET DE LITHIUM

On peut montrer en toute rigueur que si le protoxyde de fer se dismute en fer métal et ferrite, la réduction contrôlée de ce même ferrite donne directement du fer métal sans composé intermédiaire contenant des ions ferreux.

Mais plus simplement, on peut faire remarquer que c'est naturellement le composé le plus stable qui a la plus faible pression d'oxygène : en dessous de 1 070 °C, le ferrite dicalcique.

Il en résulte que si l'on augmente progressivement le pourcentage d'hydrogène dans les gaz, on réduira le protoxyde de fer avant le ferrite dicalcique, et notons bien que ceci est encore valable si on tient compte de la légère solubilité de l'oxyde de calcium dans le protoxyde de fer.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne la solution solide de protoxyde de fer dans l'oxyde de calcium qui nécessite une atmosphère encore plus réductrice que le ferrite dicalcique.

De manière à confirmer nos expériences de dismutation du protoxyde de fer nous avons donc étudié la réduction par les atmosphères H_2 - H_2O des ferrites de barryum, strontium, et lithium. V. CIRILLI et G. MALQUORI [23] ont étudié la réduction du ferrite dicalcique. Nous en tirerons des conséquences relatives aux grandeurs thermodynamiques intéressant ce ferrite.

A. — APPAREILLAGE

Il s'agit de l'appareil mis au point par J. AUBRY et F. MARION [6], auquel nous avons apporté quelques modifications correspondant à une meilleure utilisation dans les conditions où nous l'avons employé (rap-

ports $\frac{H_2O}{H}$ relativement grands).

Principe :

Le mélange H_2 - H_2O désiré est obtenu en faisant barboter l'hydrogène dans une série de tubes contenant de l'eau et placés dans un thermostat. Lorsque l'équilibre entre l'eau et la phase gazeuse est atteint, la pression partielle de vapeur d'eau dans les gaz est alors égale à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du thermostat. La pression partielle d'hydrogène est le complément à la pression atmosphérique (perte de charge négligeable dans la suite de l'appareil).

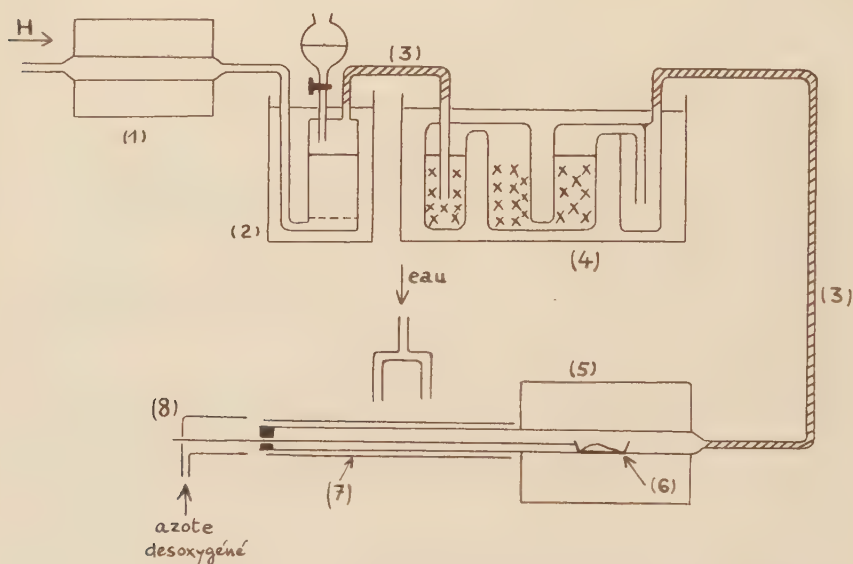


FIGURE 2

- | | | |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| (1) four à cuivre. | (4) saturateur. | (7) manchon chauffant. |
| (2) prérateur. | (5) four laboratoire. | (8) manchon pour trempe. |
| (3) gaine chauffante. | (6) nacelle. | |

Ce mélange gazeux est alors envoyé sur l'échantillon à étudier qui est placé dans un four. A la sortie du four se trouve un dispositif de trempe.

Dans un certain nombre de cas, en particulier pour l'étude de la magnétite et pour la réduction des ferrites de lithium, nous avons dilué l'hydrogène par de l'azote dans un rapport connu. Ceci a permis de préparer des mélanges gazeux $H_2 + N_2 + H_2O$ où la rapport $\frac{H_2O}{H_2}$ atteint une valeur qui, sans azote, nécessite de porter le saturateur à une température voisine du point d'ébullition de l'eau (ce qui diminue notable-

ment la précision sur la composition gazeuse à cause de la forme exponentielle de la courbe de pression de vapeur saturante de l'eau).

L'appareil comprend donc :

- Un générateur d'hydrogène ou de mélanges H_2-N_2 désoxygénés.
- Une partie où se réalise le mélange H_2-H_2O ou $H_2-N_2-H_2O$.
- Une partie réactionnelle.
- Un dispositif de trempe.
- Un dispositif de régulation en fonction des variations de pression atmosphérique.

Générateur d'hydrogène ou de mélanges hydrogène-azote

L'hydrogène provenant d'une bouteille de gaz comprimé est purifié de son oxygène par passage sur : du cuivre en fils à une température de l'ordre de $500^\circ C$, puis sur du cuivre réduit déposé sur support de kieselguhr à $250^\circ C$.

Nous avons également utilisé un mélange H_2-N_2 à 14,1 % d'hydrogène. Nous l'avons fabriqué en envoyant directement de l'azote dans une bouteille d'hydrogène. Ce mélange a été analysé après passage à travers les fours à cuivre. La détermination du rapport $\frac{H_2}{N_2}$ a été effec-

tuée par plusieurs méthodes :

— Par analyse sur la cuve à mercure : combustion de l'hydrogène par l'oxygène à l'eudiomètre, puis absorption de l'excès d'oxygène par le pyrogallol.

— Par chromatographie gazeuse sur charbon actif.

— Par réduction de la phase protoxyde de fer en fer métal : on détermine la température du saturateur pour laquelle on a l'équilibre fer-protoxyde de fer; on en déduit le rapport $\frac{H_2O}{H_2}$, ce qui permet de

remonter au pourcentage d'hydrogène dans le mélange $\frac{H}{N_2}$. Mais la précision de cette méthode originale est limitée par l'existence d'une bande assez large de compositions gazeuses, pour lesquelles on obtient un mélange de deux phases, vraisemblablement par suite de la diffusion sélective de l'hydrogène dans la phase protoxyde de fer.

Réalisation du mélange oxydo-réducteur

Cette partie de l'appareil comprend :

— Un « présaturateur » constitué par un thermostat où l'hydrogène traverse un ballon muni d'un verre fritté et contenant de l'eau à une température de 3 à $4^\circ C$ supérieure à celle du saturateur.

— Un « saturateur » où les gaz passent à travers une série de trois

colonnes à garnissage d'anneaux de verre contenant de l'eau. Dans une quatrième colonne sans garnissage et sans eau, le courant gazeux se débarrasse des éventuelles particules d'eau liquide entraînées. L'ensemble est immergé dans un thermostat au 1/10 de degré.

L'alimentation en eau du saturateur se fait par condensation à partir des gaz provenant du présaturateur, lui-même recevant de l'eau distillée bouillie par une ampoule à brome. Un niveau constant est assuré dans la troisième colonne grâce à un siphon, par l'intermédiaire d'une canalisation immergée dans le thermostat, et assez longue par rapport à son diamètre pour éviter la formation d'un point froid.

Tube et four laboratoire :

Les atmosphères oxydo-réductrices ainsi obtenues sont envoyées dans le tube laboratoire à travers une canalisation chauffée. Elles passent sur l'échantillon placé dans une nacelle en platine, nickel, cuivre ou alumine suivant les cas. Le tube laboratoire est placé dans un four Chévenard à régulation automatique. Entre le tube et la paroi du four se trouve un bloc d'acier réfractaire qui assure une meilleure homogénéité de température. Celle-ci est mesurée à l'aide d'un couple chromel-alumel.

Dispositif de trempe :

La partie du tube laboratoire située à l'extérieur du four est maintenue à 110 °C environ par un manchon chauffant amovible pour éviter toute condensation de vapeur d'eau. La nacelle est tirée dans cette partie de l'appareil qui simultanément est arrosée par un courant d'eau froide.

La principale difficulté au cours de cette opération consiste à éviter une rentrée d'air dans le tube laboratoire, et par suite une oxydation de l'échantillon. En particulier lorsqu'on travaille avec une atmosphère gazeuse très riche en vapeur d'eau, l'importante condensation qui se produit au moment de la trempe crée une dépression et un appel d'air. Nous avons pu éviter cette cause d'erreur en coiffant la sortie du tube par un manchon par où arrive un contre courant d'azote désoxygéné ou d'argon.

Dans certains cas nous avons aussi effectué une « trempe sèche », c'est-à-dire sans arrosage du compartiment de refroidissement. La nacelle, qui, dans ce cas, est en cuivre, est amenée au contact d'un bloc d'aluminium dont la température est de l'ordre de 110° C. Les masses calorifiques respectives de la nacelle et du bloc sont dans un rapport tel qu'à l'équilibre la température de l'ensemble est de l'ordre de 140 °C. On termine ensuite par un arrosage comme précédemment. L'avantage de cette méthode est que, pendant la plus grande partie du refroidisse-

ment, pendant la phase critique où l'échantillon est à haute température, la composition des gaz demeure inchangée. Quant à la vitesse de refroidissement, nous avons vérifié qu'elle est aussi bonne que dans le premier procédé. Pour cela nous avons préparé une petite quantité de protoxyde de fer pour lequel l'absence de ferromagnétisme est un bon critère de qualité de la trempe.

Dispositif de régulation en fonction des variations de pression atmosphérique :

Nécessité de cette régulation

Il résulte du principe même de l'appareil que la pression partielle de l'hydrogène dans les gaz est égale au complément à la pression atmosphérique de la pression de vapeur d'eau, qui, elle, est déterminée de façon constante par la température du thermostat.

Soit P la pression atmosphérique, on a :

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P - p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{I})$$

Les variations de P se répercutent sur la valeur du rapport. A une variation $\frac{dP}{P}$ correspond une erreur relative qui s'exprime par $\frac{dP}{P - p_{\text{H}_2\text{O}}}$. Elle est fonction de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ et augmente avec elle. C'est ainsi que par exemple pour $P = 750$ mm et $p_{\text{H}_2\text{O}} = 650$ mm (soit un rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} = 6,5$)

l'erreur est égale à $\frac{dP}{100}$ donc à 10 % si dP atteint 10 mm.

Solution choisie

La stabilisation de la pression totale régnant dans l'appareil présentant quelques inconvénients, nous avons monté un dispositif par lequel les variations de la pression atmosphérique se répercutent de façon convenable sur la température du saturateur, et par suite sur la pression partielle de vapeur d'eau.

D'après l'équation I il faut simplement que l'on ait (en posant $p_{\text{H}_2\text{O}} = p$) : $\frac{dP}{P} = \frac{dp}{p}$. Soit t la température du thermostat, on peut écrire :

$$\frac{dt}{dP} = \frac{dt}{dp} \times \frac{dp}{dP} = \frac{dt}{dp} \times \frac{p}{P} = \frac{p}{P} \times \frac{1}{\frac{dp}{dt}}$$

Mais $\frac{dp}{dt}$ représente les variations de la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température. Ce rapport n'est pas

constant mais ses variations, dans un domaine de températures suffisamment petit sont relativement faibles :

$$\text{à } 90^{\circ}\text{C} \frac{dt}{dp} = 0,0354^{\circ}/\text{mm.}$$

$$\text{à } 95^{\circ}\text{C} \frac{dt}{dp} = 0,0363^{\circ}/\text{mm.}$$

$$\text{à } 100^{\circ}\text{C} \frac{dt}{dp} = 0,0376^{\circ}/\text{mm.}$$

PARTIE MECANIQUE

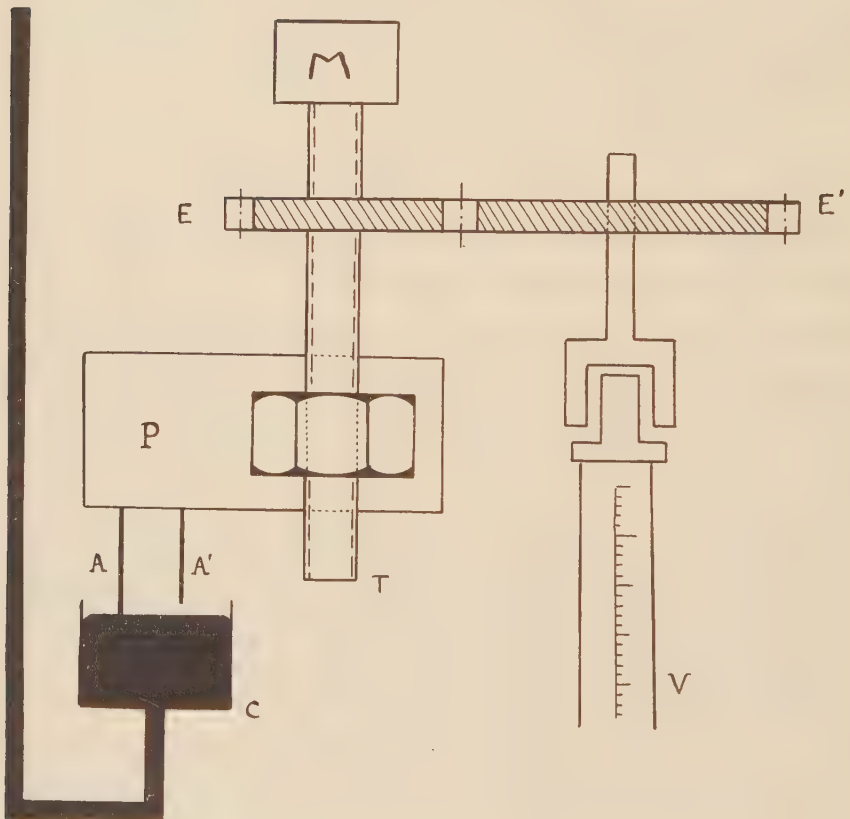


FIGURE 3

- AA' : pointes de molybdène dont les longueurs diffèrent de 1 mm.
 C : cuve barométrique, subissant les 8/10 de la variation de pression.
 P : planchette mobile dans le sens vertical seulement, solidaire de l'écrou.
 T : tige filetée au pas de 100.
 EE' : engrenages dans le rapport 1 à 2.
 M : moteur synchrone birotor (1 tour en 10 minutes).
 V : Vertex du thermostat (un tour de l'aimant correspond à) 0,09 °C).

Par conséquent, en adoptant la valeur de $0,036\text{ }^{\circ}/\text{mm}$ on obtient une précision suffisante pour le domaine de températures compris entre 90 et $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour $dP = 10\text{ mm}$ par exemple, à $99\text{ }^{\circ}\text{C}$ la compensation ainsi réalisée est telle que le rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}$ passe de $27,3$ à $27,0$ (soit une variation de 1%).

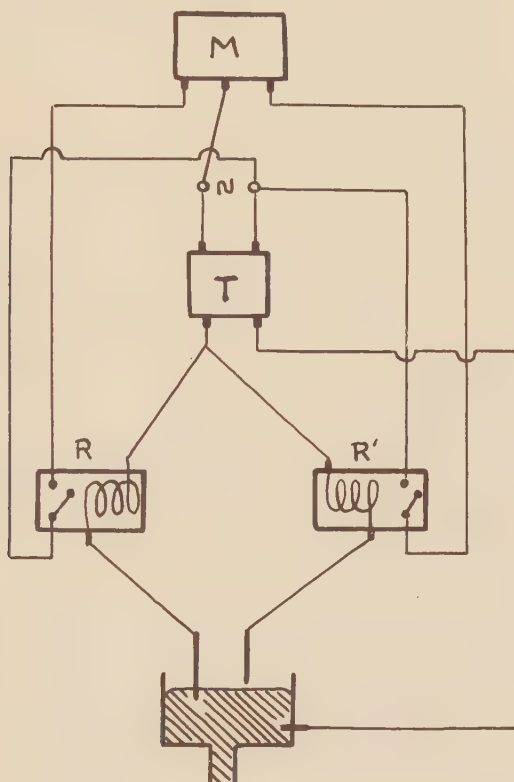


FIGURE 4

T : transformateur 110-6 volts.

R : relai négatif.

R' : relai positif.

Réalisation pratique

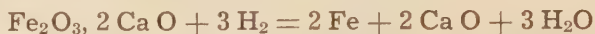
Les variations de pression atmosphérique sont rendues sensibles par un baromètre à mercure. Tout déplacement du niveau de mercure, détecté par un palpeur à deux pointes métalliques, actionne un petit moteur synchrone birotor. Celui-ci agit alors d'une part sur le vertex du thermostat, et d'autre part sur le palpeur qui est ramené à sa position de repos (où une pointe seulement est immergée dans le mercure).

B. — RESULTATS

Réduction du ferrite dicalcique

CIRILLI et MALQUORI [23] ont étudié la réduction du ferrite dicalcique par les atmosphères H_2 - H_2O à 600 et 700° C, puis CO - CO_2 de 800 à 1 050 °C. Nous allons en déduire une valeur approximative de la chaleur de formation de ce ferrite.

L'équation de réduction s'écrit :



A partir des chiffres expérimentaux sur les compositions gazeuses à l'équilibre nous calculons $K_p = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^3$ à chaque température. Puis

comme nous connaissons l'entropie standard et la chaleur spécifique de ce ferrite, nous pouvons déduire sa chaleur de formation de l'une quelconque des valeurs de K . En particulier K_{600} conduit au résultat : $Q_{298} = 9\,100$ calories. Or toutes les valeurs de K ne conduisent pas au même résultat. Cela tient à ce que, en réalité, l'oxyde de calcium issu de la réduction ne constitue pas une phase pure; c'est la solution CaO - FeO saturée de protoxyde de fer, et la constante d'équilibre doit plus exactement s'écrire : $K_p = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^3 a^2$ où a est l'activité de CaO .

On connaît la solubilité de CaO dans FeO [13], mais on ignore la valeur des activités. Plaçons nous à 600 °C où cette solubilité est relativement plus faible : de l'ordre de 3 % (en moles). En première approximation, étant donné la faible valeur de cette solubilité on peut utiliser la loi de Raoult et prendre $a = 0,97$. La nouvelle valeur de la chaleur de formation est alors de 9 200 calories/Mole.

Compte tenu des approximations que nous avons dû faire, nous retiendrons simplement que la chaleur de formation du ferrite dicalcique, à partir des oxydes, est de l'ordre de 9 000 calories, soit 509 000 calories à partir des éléments.

Signalons que M. REY [5] à partir de considérations empiriques admet la valeur de 21 300 calories pour la chaleur de formation à partir des oxydes.

Préparation et réduction du métaferrite de baryum

Préparation

Nous partons d'un mélange équimoléculaire $BaCO_3 + Fe_2O_3$ que nous chauffons à 900° C dans une nacelle en nickel et sous atmosphère

d'azote. Pour que cette réaction entre solides soit complète nous opérons par étapes : le produit, après 6 heures de chauffage, est à nouveau broyé puis aggloméré sous presse et recalciné pendant 15 heures; suivent deux nouvelles interventions du même genre et deux phases réactionnelles de 24 heures.

Le produit obtenu est brun, ferromagnétique. L'examen aux rayons X n'a pas permis de déterminer sa structure. Cependant, les raies de Fe_2O_3 et de BaCO_3 ont disparu.

Réduction

Le mode opératoire et l'appareil utilisés sont décrits plus haut. Ici la nacelle est en platine dans les zones riches en vapeur d'eau, en alumine ailleurs (ceci pour éviter que du fer métal passe en solution solide dans la nacelle).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant et exprimés graphiquement par la courbe de la figure 5 ci-dessous qui est comparée à la courbe de réduction Fe_2O_3 .

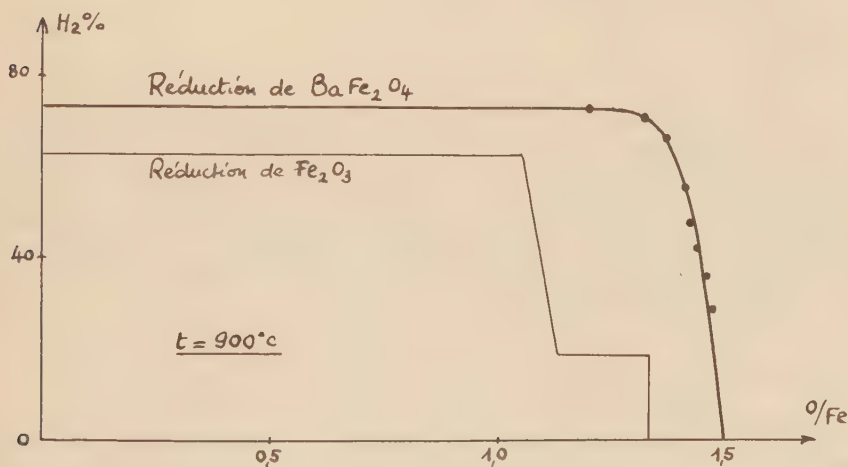


FIGURE 5

$\text{H}_2\%$	29	36,4	42,5	47,8	55,9	66,9	71,1	72,8
O/Fe	1,47	1,46	1,44	1,415	1,41	1,37	1,32	1,20: apparition du fer

Nous constatons donc que la courbe obtenue est nettement différente de celle que fournit Fe_2O_3 . Cependant elle tend à s'écarter progressivement de l'axe représentant la valeur $\frac{\text{O}}{\text{Fe}} = 1,5$. Ceci est l'indice d'une altération du ferrite initial avec formation de produits de réduction intermédiaires contenant des ions ferreux avant l'apparition du fer métal. Ce phénomène pourrait s'expliquer, du moins en partie, en admettant la présence d'une faible quantité de Fe_2O_3 libre; mais comme il ne se voit pas aux rayons X, il ne peut y en avoir plus de 2 à 3 %, et ceci ne saurait suffire à justifier l'écart que nous observons. Il n'est donc pas sûr que $\text{Ba Fe}_2\text{O}_4$ soit le ferrite issu de la dismutation.

Par ailleurs il est intéressant de remarquer que l'élimination du fer métal des produits de réduction (par le réactif à l'argentosulfocyanure) laisse un résidu totalement ferrique, ce qui est tout de même un indice en faveur de $\text{Ba Fe}_2\text{O}_4$ comme ferrite issu de la dismutation.

Préparation et réduction de Li Fe O_2

Préparation

Nous avons utilisé la méthode de POSNJAK et BARTH [24]. Elle consiste simplement à porter à 700 °C un mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ dans une nacelle en nickel et sous un courant de gaz inerte. Pour que cette réaction entre solides soit complète il faut opérer en plusieurs broyages et chauffages successifs. Sinon il se forme aussi partiellement du ferrite type magnétite, dont le ferromagnétisme indique la présence. On termine par une trempe.

Réduction

Nous opérons à 700 °C, dans l'appareil précédemment décrit. La nacelle est en nickel, puis en magnésie dans le domaine du fer métal.

La composition des produits de réduction est déterminée par le dosage des valences 2 et 3 du fer après dissolution dans un acide, jusqu'au moment où apparaît le fer métal. Après nous n'avons plus de méthode d'analyse chimique valable. Mais l'application de la règle des phases permet d'éviter cet écueil. En effet, l'apparition du fer métal implique la libération concomitante de l'oxyde de lithium. On est donc en présence de trois phases solides non miscibles. En ce qui concerne le couple $\text{Li}_2\text{O-LiFeO}_2$, en particulier, nous savons par l'étude aux rayons X de Collongues qu'il n'existe pas de solution solide, or c'est ici l'éventualité la plus importante. Il en résulte donc que la composition

gazeuse est fixée. Elle ne peut plus varier jusqu'à la totale disparition d'une des phases.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous et exprimés graphiquement par la courbe traduisant les variations du pourcentage d'hydrogène dans les gaz en fonction du rapport $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$ ($\frac{\text{Oxygène lié au fer}}{\text{fer total}}$). En application des considérations qui précèdent nous avons terminé cette courbe par un palier horizontal déterminé par la composition gazeuse correspondant à l'apparition du fer métal.

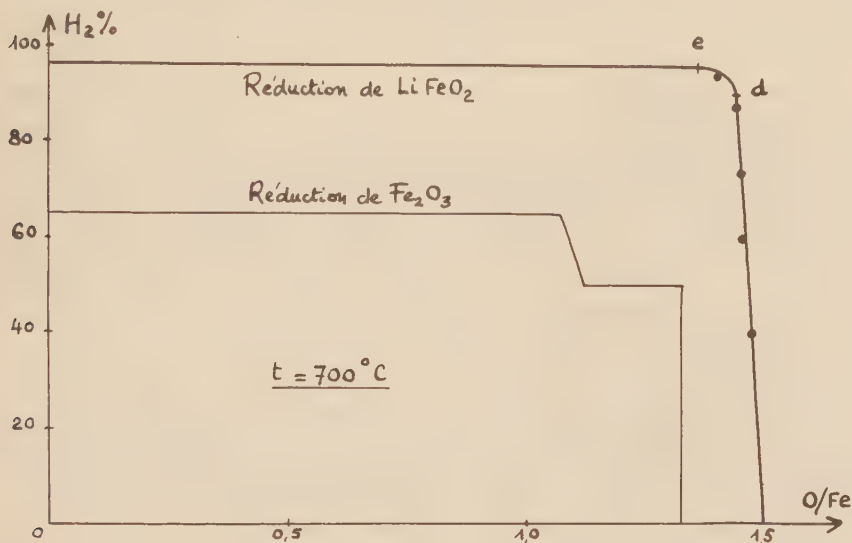


FIGURE 6

H ₂ %	41,0	60,5	73,7	88,0	94,3
$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$	1,47	1,46	1,45	1,44	1,41

Sur le même graphique, à titre de comparaison, nous avons tracé la courbe de réduction de l'oxyde ferrique à la même température.

Le début de notre courbe s'éloigne légèrement de l'axe d'abscisse 1,5 ce qui signifie que la composition du ferrite subit une légère variation en fonction de la composition gazeuse (beaucoup moins cependant que dans le cas du ferrite de baryum). Mais on peut penser ici aussi à la présence d'une petite quantité de Fe₂O₃ libre (ou partiellement combiné sous forme de LiFe₅O₈) dans le produit de départ : il suffirait qu'il y

en eût environ 2 % pour justifier cet écart. Cependant, les produits de réduction, obtenus dans ce qui est la zone du fer métal pour les oxydes de fer purs, n'étant pas magnétiques, il faut admettre, et c'est normal, que le protoxyde de fer résultant de la réduction de ce sesquioxyde libre entre en solution solide dans le ferrite. Mais corrélativement à la présence de Fe_2O_3 libre, on doit avoir aussi une quantité équivalente de Li_2CO_3 n'ayant pas réagi, et dans ces conditions la variance du système augmente d'une unité. Donc avant d'atteindre le palier horizontal on doit trouver une petite portion de courbe correspondant à la transformation de la solution solide en fer et ferrite pur (c'est-à-dire à la réduction du protoxyde de fer dissous dans le ferrite). C'est ce qui expliquerait la partie arrondie de notre courbe, marquée *d-e* sur le schéma.

Nous reviendrons là dessus par la suite en étudiant la réduction de l'autre ferrite de lithium, seul et en présence de Fe_2O_3 en excès. Quant à la position du palier en toute rigueur elle ne peut plus être déterminée par l'apparition du fer métal. Mais dans la pratique nous avons obtenu, pour $\text{H}_2 = 97,5$ % des produits de réduction renfermant une quantité de fer que nous pouvons, même sans dosage, considérer comme bien supérieure à celle que pourrait fournir la réduction de cette faible solution solide. On peut donc dire que le palier se trouve situé entre 94,3 et 97,5 %. Nous avons adopté la valeur de 96 %.

Les deux résultats importants de cette étude sont donc les suivants :

1°) Si l'on fait abstraction des petits écarts dont nous venons de donner une explication, la réduction du ferrite type protoxyde se fait donc directement en fer métal, sans composé intermédiaire. Ceci vient donc corroborer nos expériences de dismutation.

Notons que l'analogie entre ce ferrite et le protoxyde de fer, déjà établie pour la structure cristalline et les propriétés magnétiques, se poursuit ici au point de vue du mécanisme de réduction. Ce qui les différencie à ce point de vue c'est la valeur de la composition gazeuse correspondant aux deux équilibres de réduction :

2°) Le ferrite de lithium type protoxyde se montre relativement plus stable que l'oxyde ferreux dans une atmosphère oxydo-réductrice. A ce point de vue il se place entre la fayalite et l'hercynite. Pour illustrer cette propriété nous donnons ci-dessous les pourcentages d'hydrogène correspondant à la réduction des principaux composés du fer à 700 °C.

— Protoxyde de fer	70
— Ferrite dicalcique . . .	83 selon A. BURDESE [25]
— Fayalite	90 selon J. ASTIER [26]
— Ferrite de lithium . .	96
— Hercynite.. voisin de 100	par extrapolation des données de V. CIRILLI [27].

Notons, dans le même ordre d'idées, que d'après nos résultats sur la réduction du ferrite de baryum, que nous avons étudié plus haut, celui-ci viendrait se placer à 900 °C, sensiblement au même niveau que le ferrite dicalcique, c'est-à-dire entre la fayalite et le protoxyde de fer.

A titre de contre épreuve nous avons vérifié que, inversement, le fer métal en présence d'oxyde de lithium, dans une atmosphère gazeuse à 93,5 % d'hydrogène, s'oxyde en fer ferrique (bien que incomplètement, même au bout de 45 heures, par suite du mauvais contact métal-oxyde et de la lenteur des diffusions).

Préparation et réduction de $\text{Li Fe}_5 \text{O}_8$

Préparation

La méthode est identique à celle que nous avons décrite plus haut pour l'autre ferrite. Seules les proportions du mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ sont différentes. Nous prenons les mêmes précautions que précédemment pour que la réaction soit complète. Le produit ainsi obtenu est brun rouge et ferrimagnétique intense.

Réduction

Nous opérons au point de vue expérimental, comme pour le premier ferrite. Mais nous sommes amenés ici à travailler avec des compositions gazeuses beaucoup plus oxydantes, avec comme conséquences : la nécessité de diluer l'hydrogène par de l'azote, et de faire fonctionner le dispositif de régulation en fonction des variations de pression atmosphérique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. Nous caractérisons la composition des produits de réduction par le rapport $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$: oxygène lié au fer sur fer total. Ceci est rendu possible par le fait que le lithium ne change pas de valence.

$\text{H}_2 \%$	$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$	$\text{H}_2 \%$	$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$
2,1	1,32	26,8	1,15
3,1	1,315	33,0	1,125
5,0	1,30	41,0	1,13
10,2	1,27	53,4	1,125
12,0	1,24	71,8	1,115
16,0	1,23	80,2	1,115
23,5	1,18		

Ces résultats donnent la courbe ci-dessous, en regard de laquelle nous avons représenté l'isotherme de réduction du sesquioxyde de fer à la même température.

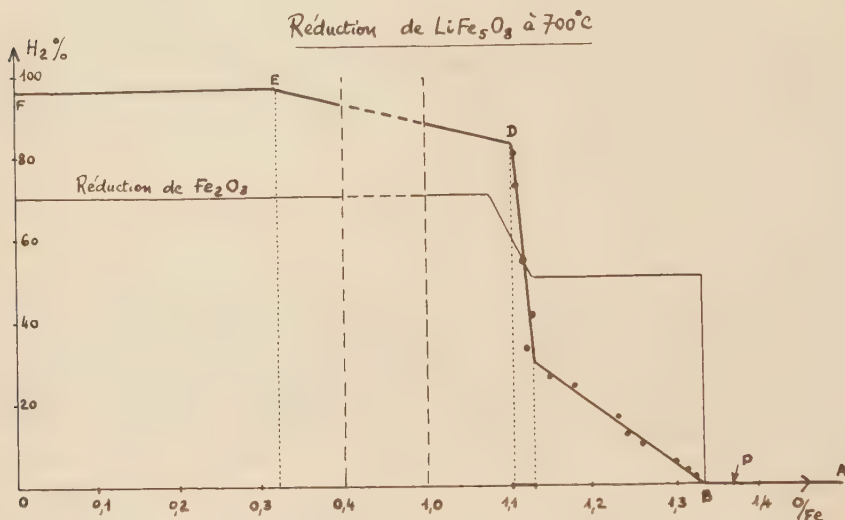


FIGURE 7

On voit que cette courbe comprend plusieurs parties bien distinctes :

1°) De A à B elle est pratiquement confondue avec l'axe correspondant à 100 % de vapeur d'eau. Elle est donc inaccessible à l'expérience avec la technique utilisée. Nous y reviendrons plus loin.

2°) De B en C on observe une partie sensiblement rectiligne où les produits de réduction sont ferromagnétiques. L'analyse aux rayons X a permis de montrer qu'il y a deux phases solides : l'une, cubique à faces centrées du type NaCl, a un paramètre compris entre celui de l'oxyde ferreux et celui de son ferrite homologue; ce serait donc une solution solide des 2; l'autre est du type spinelle et son paramètre permet de dire qu'il s'agit d'une solution solide de magnétite et de ferrite du type magnétite. C'est donc cette deuxième phase qui est responsable du ferrimagnétisme.

3°) En C la solution solide du type spinelle a disparue. Le produit n'est plus attirable à l'aimant De C à D on se trouve en présence d'un domaine à une seule phase solide, comme le montrent les rayons X; c'est la solution solide du protoxyde de fer dans le ferrite qui lui correspond. L'épaisseur de ce domaine sur l'axe des compositions $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$ représente la non stoechiométrie de l'oxyde ferreux dissous. On voit que

cette non stoechiométrie est nettement diminuée par rapport à l'oxyde pur.

4°) En D apparaît progressivement du fer métal et nous entrons à nouveau dans un domaine à deux phases. Le dosage de ce fer par la méthode à l'argentsulfocyanure n'étant toujours pas applicable, le point E a donc dû être déterminé à partir du diagramme ternaire : c'est le point où nous pénétrons dans le domaine triangulaire à trois phases $\text{Fe-Li}_2\text{O-LiFeO}_2$. De D à E se poursuit la réduction en fer métal du protoxyde en solution dans le ferrite.

5°) Enfin le long de EF on retrouve le palier de réduction de ce ferrite tel qu'il a été déterminé précédemment.

Diagramme Li-Fe-O

Dans le tracé de ce diagramme nous avons adopté une représentation où le point figuratif de l'oxygène est rejeté à l'infini, de manière à dilater le domaine des oxydes de fer et à rendre ainsi la figure plus lisible (chaque verticale correspond alors à un rapport $\frac{\text{O}}{\text{Fe} + \text{Li}}$ cons-

tant, et chaque horizontale à un rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Li}}$ donné). Par ailleurs, et

dans le même but, toutes nos valeurs sont exprimées en atomes ou en molécules et non en poids. Notons que si on veut faire une utilisation quantitative de ce diagramme il faut formuler chaque composé de façon à ce que la somme des coefficients du fer et du lithium soit égale à 1 : par exemple le ferrite type protoxyde doit s'écrire : $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}$ et non LiFeO_2 .

Dans ces conditions on voit que la composition des produits de réduction d'une combinaison quelconque décrit l'horizontale passant par le point figuratif de celle-ci. En particulier soit A le point figuratif du ferrite type magnétite, nous pouvons porter sur l'horizontale passant par A les points remarquables de notre courbe de réduction. Par exemple pour situer le point C de la figure 7 d'abscisse 1,13 sur l'axe $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$

on porte cette valeur sur la droite représentative des oxydes de fer; on joint le point ainsi obtenu à celui qui représente l'oxyde de lithium, et à l'intersection avec l'horizontale de A se trouve le point cherché.

En particulier les points C et D ainsi portés nous donnent deux valeurs limites du domaine que nous voulons étudier. Et inversement le point E de la courbe de réduction a été obtenu à partir du point E du diagramme.

Revenant maintenant à la partie AB de la courbe de réduction, nous voyons comment nous pouvons réaliser ces compositions, où $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$

est compris entre 1,33 et 1,50, que nous ne pouvons atteindre par réduction. Pour cela il suffit de faire réagir sous vide ou sous atmosphère inerte un mélange par exemple de magnétite et de ferrite type protoxyde en proportions convenables pour obtenir le solide dont la composition correspond au point figuratif P. Ce mélange aggloméré a été porté à 700 °C sous vide et recuit pendant 15 heures, puis trempé. L'examen aux rayons X a permis alors de voir que l'on a toujours une phase du type spinelle, de paramètre très voisin de celui de la magnétite. Mais l'existence d'une seconde phase, du type NaCl, est extrêmement douteuse, elle ne peut figurer qu'en très faible quantité.

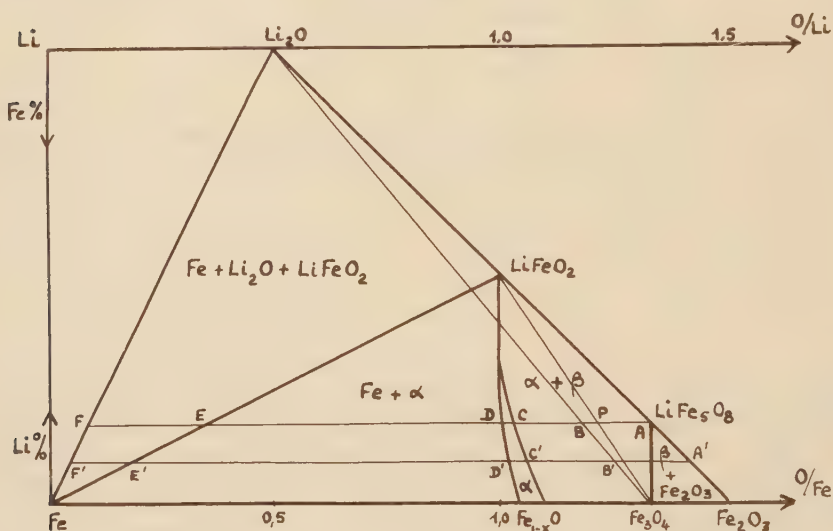


FIGURE 8

Réduction du ferrite type magnétite en présence d'un excès d'oxyde ferrique

Nous avons donc maintenant deux points : C et D, limitant le domaine de la solution solide du protoxyde et du ferrite type protoxyde. Nous appelons α ce domaine. Pour avoir d'autres points on peut étudier de la même façon la réduction d'un mélange des deux ferrites ou d'un mélange de ferrite type magnétite et d'oxyde ferrique. De manière à nous placer dans une zone où le domaine de α est relativement large, nous sommes partis de la composition $5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{LiFe}_5\text{O}_8$ (ou $\frac{\text{Fe}}{\text{Li}} = 10$) représentée par le point A'.

La préparation de ce mélange et la technique de réduction est la même que précédemment. Résultats :

H ₂ %	$\frac{O}{Fe}$	H ₂ %	$\frac{O}{Fe}$
1,9	1,34	41,0	1,11
4,4	1,335	44,4	1,11
10,5	1,34	50,2	1,10
17,0	1,31	51,9	1,08
23,4	1,28	61,3	1,07
29,5	1,25	66,9	1,08
34,8	1,24	71,6	1,07
37,8	1,14		

D'où la courbe suivante :

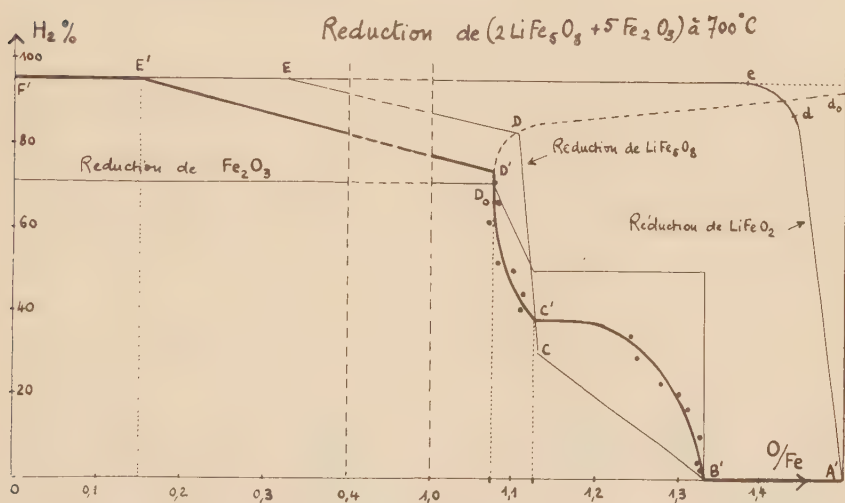


FIGURE 9

Sur ce même graphique nous avons représenté, à titre de comparaison, les isothermes de réduction de l'oxyde ferrique et des deux ferrites de lithium. Ceci rend plus apparente la déformation continue des courbes allant du sesquioxyde de fer au ferrite type protoxyde. En particulier les points C' et D' correspondent ici à une non stoechiométrie d'étendue intermédiaire entre celle de l'oxyde ferreux et celle obtenue

à partir du ferrite pur. Comme précédemment nous portons les homologues de C' et D' dans le diagramme ternaire, et nous pouvons maintenant tracer approximativement la forme du contour de la phase α .

Par ailleurs, les points d et e que nous avons placé au chapitre II sur la courbe de réduction du ferrite type protoxyde apparaissent sur cette figure comme des points D et E particuliers. Ils font partie des courbes lieux des points D et E. Le lieu de E est l'horizontale $H = 96 \%$, et celui de D une courbe dont nous connaissons quatre points. Au point de vue du sens physique, la courbe lieu de D est celle qui fixe l'apparition du fer métal au cours de la réduction de toutes les compositions comprises entre l'oxyde ferrique et le ferrite type protoxyde. C'est une transposition dans le domaine des atmosphères oxydo-réductrices de la courbe limite côté fer de la phase α .

CHAPITRE III

ÉTUDE DES SOLUTIONS SOLIDES DU PROTOXYDE DE FER AVEC LES PROTOXYDES DE MAGNÉSIUM ET DE MANGANÈSE

Certains oxydes basiques ne provoquent pas de dismutation de l'oxyde ferreux, bien qu'on connaisse les ferrites correspondants. Ce sont les protoxydes isomorphes du protoxyde de fer qui donnent lieu avec lui à une miscibilité complète. Les plus importants sont les protoxydes de nickel, cobalt, manganèse et magnésium. Nous nous sommes intéressés à ces deux derniers car ils sont stables dans les mélanges hydrogène-vapeur d'eau aux températures de l'ordre de 1 000 °C, ce qui rend possible l'étude par ces atmosphères oxydo-réductrices des solutions solides qui en dérivent.

CAS DE L'OXYDE DE MAGNESIUM

Parmi les travaux antérieurs sur cette question, après la recherche fondamentale de R. SCHENCK et T. DINGMANN [28], l'article récent de A. V. SHASHKINA et YA I. GERASIMOV [29] constitue une étude qui établit les points suivants :

1°) La solution solide n'est pas idéale (d'après les courbes de réduction obtenues à partir de diverses compositions, et d'après les valeurs du paramètre).

2°) La non stoechiométrie de la phase protoxyde de fer est progressivement diminuée par la dissolution d'oxyde de magnésium (comme l'avait déjà remarqué R. Schenck) jusqu'à atteindre la composition théorique.

Avant d'avoir eu connaissance de cet article nous avons étudié

succinctement ce dernier point. Nous avons préparé une solution solide caractérisée par un rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Mg}} = 1$. Pour cela nous avons réduit à 800 °C un mélange d'oxyde ferrique et d'oxyde de magnésium de proportions $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{MgO}} = \frac{1}{2}$. Le mélange gazeux réducteur comprenait 59,5 % d'hydrogène (contre 67 % pour la limite côté fer de la phase protoxyde de fer à cette température).

Le produit ainsi obtenu était analysé au point de vue des valences du fer uniquement. Nous avons trouvé un rapport $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$ de 1,01, ce qui revient à dire que l'écart à la stoechiométrie se trouve considérablement réduit, et ceci d'autant plus qu'au cours de la dissolution de l'échantillon une légère oxydation est susceptible de se produire et d'augmenter l'écart d'une manière fictive.

Notons que le résultat obtenu par extrapolation des données de Gerasimov est de 1,007.

Par ailleurs il est intéressant de remarquer que la solution solide presque stoechiométrique que nous avons préparée, a une couleur brun clair, et ceci est un argument en faveur des idées générales de PAULING précisées par A. W. WEYL pour les oxydes de fer [30] selon lesquelles les oxydes des métaux de transition sont généralement noirs à cause de leur non stoechiométrie (qui entraîne la présence d'un même élément sous plusieurs valences). Le fait que nous citons ici permet de penser que le protoxyde de fer, s'il était purement ferreux, serait blanc ou de couleur claire comme MnO , Fe_2O_3 ou les oxydes des éléments normaux. Nous verrons un fait analogue pour la solution solide dérivant du protoxyde de manganèse.

CAS DE L'OXYDE DE MANGANESE

Ici nous trouvons une abondante littérature où il est établi en particulier que la solution solide des deux protoxydes peut être considérée comme idéale : le paramètre cristallin est une fonction linéaire du titre de l'un quelconque des constituants, et les pressions à l'équilibre de réduction en fer métal sont égales à celles calculées en confondant les activités et les concentrations.

Ceci permet inversement à F. KORBER et W. OELSEN [31] de déterminer par le calcul la composition gazeuse correspondant au commencement de réduction en fer métal (en supposant que celui-ci ne renferme pratiquement pas de manganèse). Ils trouvent à 1 000 °C, $\text{H}_2 = 75\%$

pour $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}} = 1$. En s'appuyant sur le caractère idéal de ces solutions solides ils peuvent ensuite calculer toutes les valeurs que prend la composition gazeuse au cours de la réduction en fer métal.

Au point de vue de l'étude expérimentale de cette question il faut citer d'abord le travail de R. SCHENCK, H. FRANTZ et H. WILLECKE [32] : ces auteurs ont établi les courbes de réduction à 600, 700 et 800 °C pour des rapports $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}}$ de 4,2 et 0,25. Plus récemment ont été publiés les résultats obtenus aux rayons X par V. MONTORO [33] et par P. K. FOSTER et A. J. E. WELCH [34]. Ces derniers en particulier ont étudié les réductions de 850 à 1 150 °C avec une composition initiale $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}}$ de 1,5.

Nous nous sommes proposés de préciser par l'analyse chimique quelles sont à 1 000 °C les limites de la solution solide des deux protoxydes pour un rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}} = 1$ au point de vue de sa non stoechiométrie d'une part, et en ce qui regarde son domaine d'existence dans une atmosphère oxydo-réductrice. Nous avons également étudiés les circonstances de la réduction en fer métal à partir de cette même solution solide.

Préparation de cette solution solide

Nous avons traité à 1 000 °C pendant 15 heures, par une atmosphère oxydo-réductrice convenable ($\text{H}_2 = 54,3 \%$) un mélange des deux protoxydes dans le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}} = 1$. Le produit obtenu est brun et paraît homogène au microscope où, par suite de sa couleur vert clair, l'oxyde manganoux libre se reconnaît aisément et se différencie bien de l'oxyde ferreux noir.

Une autre façon de nous assurer de l'absence de protoxyde de fer libre consiste à réduire cette solution solide avec une composition gazeuse pour laquelle seul l'oxyde ferreux est réduit en fer métal. C'est ce que nous avons fait : après un traitement de 4 heures par un mélange gazeux où $\text{H}_2 = 63 \%$ (au lieu de 60 % à la limite de la phase protoxyde de fer) on obtient un produit dans lequel on ne décèle pas de fer métal, ni par le magnétisme, ni par l'observation au microscope de l'attaque à l'argentsulfocyanure (pourtant ce dernier moyen est extrêmement sensible).

Nous avons utilisé également une préparation par réduction en atmosphère contrôlée d'oxyde ferrique mélangé au carbonate de man-

ganèse. Ce mode opératoire est plus simple que celui qui consiste à préparer les deux protoxydes puis à obtenir leur solution solide.

Composition et limites de cette solution solide

Nous avons déterminé comment varie la composition de cette solution solide, au point de vue des valences du fer, en fonction de la composition gazeuse.

Le produit de la réaction est dissous dans HCl à froid et analysé, au point de vue Fe^{2+} - Fe^{3+} . Nous supposons ainsi implicitement que le manganèse est entièrement bivalent, sinon il faudrait envisager une réaction secondaire qui se produirait en solution : le fer ferreux réduirait les valences supérieures du manganèse et le dosage serait faussé. Mais notre hypothèse se justifie par le fait que, si le manganèse n'est pas entièrement à la valence 2 on se trouve en présence de deux éléments (fer et manganèse) chacun étant sous deux valences différentes ce qui ne peut se produire si l'équilibre est atteint. Quant à l'éventualité où tout le fer serait ferreux et le manganèse partagé entre les valences 2 et 3, elle est hautement improbable puisque l'on connaît au contraire le ferrite de manganèse (composé de manganèse bivalent et de fer ferrique) aux températures de l'ordre de celle où nous travaillons.

Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

H_2 %	$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$
3,7	1,21
10,0	1,115
16,8	1,075
29,5	1,04
47,4	1,03
65,2	1,03

On peut faire là-dessus plusieurs remarques :

1°) Pour des atmosphères plus réductrices apparaît le fer métal, mais la limite exacte est assez difficile à établir du fait que le système au cours de la réduction en fer reste monovariant, et que par conséquent le métal est libéré progressivement. Le phénomène de diffusion sélective de l'hydrogène dans la phase solide est donc susceptible de fausser totalement le résultat. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

2°) Pour des atmosphères plus oxydantes apparaît une phase ferromagnétique qui est vraisemblablement le ferrite de manganèse, du type

spinnelle, MnFe_2O_4 . La limite d'existence de la solution solide pure peut être située grâce à ce critère au voisinage de 10 % d'hydrogène. Le tracé de l'isotherme de réduction montre effectivement une discontinuité aux environs de cette valeur. Donc la limite n'est pas très différente de celle de la phase protoxyde de fer à la même température (et établie dans les mêmes conditions c'est-à-dire avec trempe et analyse chimique).

3°) La composition stoechiométrique n'est pas atteinte, mais l'écart est considérablement diminué par rapport à la phase protoxyde de fer pure. La valeur que nous donnons pour cet écart doit être considérée comme une limite supérieure (pour le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}} = 1$) car au cours de la dissolution une légère oxydation a pu se produire.

Nous proposons comme écriture de cette solution solide la formule :



avec X compris entre 0 et 0,1.

Réduction en fer métal

Au fur et à mesure que le métal apparaît la solution solide s'enrichit en manganèse, et nous l'écrivons $\text{Fe}_X \text{Mn}_{1-X} \text{O}$ avec X compris entre 0 et 0,5.

L'analyse par la méthode à l'argentsulfocyanure ne convient pas ici car l'expérience montre que ce réactif dissout également la solution solide. Nous opérons alors en dissolvant le produit de la réaction dans du chlorure ferrique chlorhydrique titré. Le fer métal réduit les ions ferriques par l'intermédiaire de l'hydrogène naissant et le dosage des ions Fe^2 et Fe^3 dans la solution finale permet de remonter à la composition initiale.

Nous donnons nos résultats dans la deuxième colonne du tableau ci-dessous :

H_2 %	$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$ expérimental	$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$ calculé	X
76,9	0,75	0,82	0,43
76,9	0,72	0,82	0,42
80,0	0,58	0,60	0,36
80,0	0,57	0,60	0,36
86,5	0,26	0,32	0,20
94,0	0,11	0,095	0,10

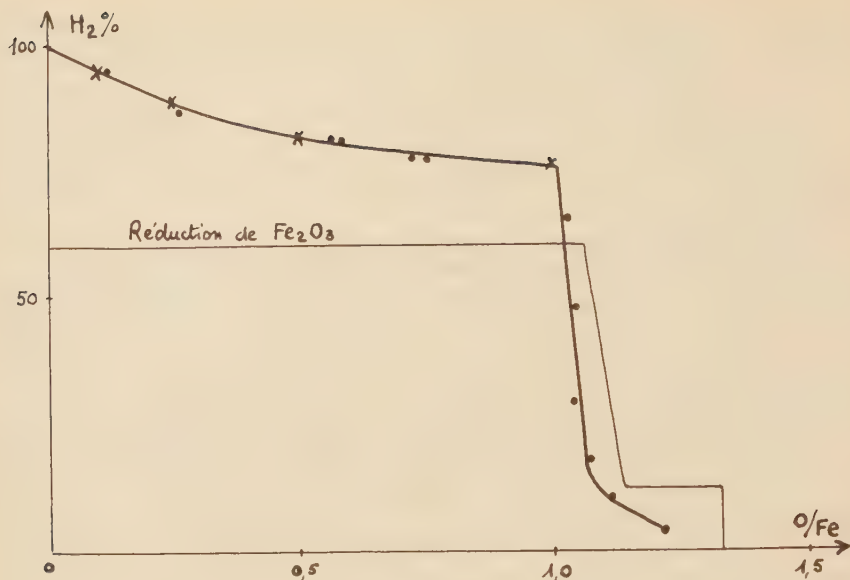


FIGURE 10

Dans la troisième colonne nous avons mis en regard les valeurs calculées par la méthode de Körber et Oelsen. Dans la quatrième nous indiquons les valeurs de X (dans $\text{Fe}_X \text{Mn}_{1-X} \text{O}$) calculées à partir de nos résultats.

Dans le graphique de la figure 10 nous avons tracé la courbe traduisant ces résultats et ceux obtenus dans le domaine de la solution solide pure. Nous avons représenté par des croix les nombres de la colonne 3 du tableau. Nous avons également fait figurer l'isotherme de réduction de l'oxyde ferrique.

Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

1°) En ce qui concerne la limite côté fer de la phase type protoxyde de fer, nous voyons maintenant comment la déterminer de façon plus précise : en extrapolant les deux parties de la courbe avant et après l'apparition du fer métal. L'intersection s'obtient avec une bonne précision car ces deux portions de courbe sont sensiblement rectilignes et de pentes très différentes. D'où les valeurs : 75 % pour H_2 et 1,01 pour $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$.

Par conséquent la solution solide de rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}} = 1$ se montre beaucoup plus stable que la phase protoxyde de fer pure dont la limite, selon J. AUBRY et F. MARION [6] est à 59,5 % d'hydrogène. Ceci est normal puisque la dissolution de l'oxyde ferreux dans l'oxyde de man-

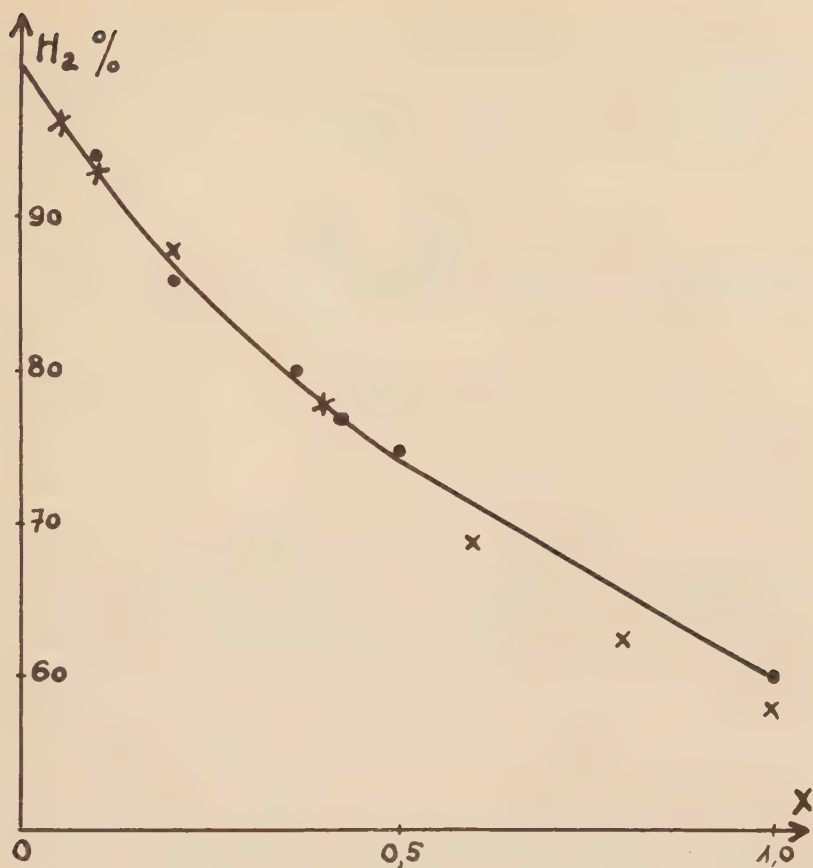


FIGURE 11

ganèse [11] ou dans tout autre solvant doit abaisser sa tension de dissociation. Mais de plus nous trouvons ici presque exactement la valeur calculée par Körber et Oelsen, ce qui montre le caractère idéal de la solution solide. Notons que dans le cas du magnésium, par interpolation des résultats de Gerasimov on trouve à 1 000 °C pour le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Mg}} = 1$ une teneur en hydrogène de 67 % seulement à la limite de la zone à deux phases, ce qui prouve au contraire l'existence d'un écart à l'idéalité.

2°) Grâce à la partie de la courbe correspondant à la réduction en fer nous pouvons déterminer la teneur des gaz en hydrogène à l'apparition du métal pour toutes les solutions solides $\text{Fe}_x \text{Mn}_{1-x} \text{O}$ où X est compris entre 0 et 0,5. En effet chaque point de cette courbe représente

un équilibre entre le métal, une solution solide de coefficient X, et une atmosphère oxydo-réductrice de composition donnée. Or dans le tableau précédent nous avons précisément les valeurs de X en fonction du pourcentage d'hydrogène dans les gaz. Pour calculer X nous écrivons :

$$\text{Fe O}_{\text{dissous}} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2 \text{O}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2 \text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \cdot \frac{1}{(\text{Fe O})}$$

où (Fe O) est la concentration d'oxyde ferreux dans la solution solide idéale, c'est-à-dire X

d'où

$$X = \frac{p_{\text{H}_2 \text{O}}}{K_p \cdot p_{\text{H}_2}}.$$

Pour déterminer K nous nous basons sur le fait que pour $X = 1$, c'est-à-dire pour le protoxyde pur $\frac{p_{\text{H}_2 \text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = 0,66$. D'où $K = 0,66$.

Nous pouvons donc tracer la courbe ci-dessus (fig. 11) où la partie correspondant à X compris entre 0,5 et 1 est extrapolée jusqu'au point représentant la phase protoxyde de fer pure. Simultanément nous avons porté les valeurs trouvées aux rayons X par Foster et Welch et nous les avons représentées par des croix. La concordance est assez bonne.

Recherche du manganèse dans le métal issu de la réduction

Dans tout ce qui précède nous avons admis, avec Körber et Oelsen, que le métal apparu au cours de la réduction est du fer pratiquement exempt de manganèse. Pour nous assurer de la validité de cette hypothèse nous avons isolé le métal et recherché s'il contient du manganèse.

Pour cela nous sommes partis du produit de réduction obtenu pour $\text{H}_2 = 86,0 \%$ et constitué par le métal en équilibre avec une solution solide de coefficient $X = 0,20$. Pour éliminer celle-ci nous avons traité le mélange par l'acétylacétone à ébullition. Le résidu, après filtration est dissous dans l'acide nitrique. Dans la solution ainsi obtenue la recherche du manganèse par la méthode au bismuthate a été négative.

Compte tenu de la sensibilité de ce réactif nous pouvons affirmer qu'il y a moins de 1/1 000 de manganèse dans ce métal. Il faut cependant faire une restriction là dessus car l'acétylacétone, en complexant la solution solide, a partiellement attaqué aussi le métal.

Notons aussi que ce résultat est valable pour le métal issu de ce produit de réduction, et a fortiori pour ceux provenant de réduction avec un taux d'hydrogène plus faible. Mais il ne peut être étendu à la dernière partie de la courbe comprise entre 86 et 100 % d'hydrogène où le métal est susceptible de contenir davantage de manganèse.

CHAPITRE IV

REMARQUES SUR LES COMBINAISONS DU PROTOXYDE DE FER AVEC LA SILICE ET L'ALUMINE NON STOECHIOMÉTRIE DE LA MAGNÉTITE

En présence d'oxydes acides comme la silice et l'alumine, le protoxyde de fer donne lieu à des combinaisons connues : fayalite ou orthosilicate ferreux et hercynite.

A la suite des considérations des chapitres précédents sur le phénomène de non stoechiométrie de la phase protoxyde de fer en solution dans Mn O , Mg O et Li Fe O_2 , nous sommes amenés à étudier son existence et, éventuellement, son étendue quand cette phase se trouve sous forme combinée.

En général, le protoxyde de fer manifeste encore son écart à la composition théorique dans ses combinaisons. Ainsi il faut écrire la formule de la fayalite Si O_2 , $2 \text{Fe}_{1-x} \text{O}$ et celle de l'hercynite $\text{Al}_2 \text{O}_3$, $\text{Fe}_{1-x} \text{O}$. Mais dans un cas comme dans l'autre l'écart à la stoechiométrie est nettement diminué, et la limite inférieure d'oxydation correspond sensiblement à la formule théorique.

I. — FAYALITE

Nous avons trouvé la composition Si O_2 , $2 \text{Fe}_{0,99} \text{O}$ pour 75,9 % d'hydrogène à 1 000 °C donc au voisinage de la limite côté fer que nous avons déterminée à 77 % d'hydrogène, en bon accord avec V. CIRILLI [35]. Ce petit écart résiduel, comme dans le cas de la solution solide de l'oxyde ferreux avec l'oxyde de manganèse (2) peut encore être partiellement imputé à une oxydation du fer ferreux, qu'il est difficile d'éviter totalement au cours de la dissolution de la fayalite.

A la limite, la fayalite peut donc être considérée comme quasi stoechiométrique.

En fait, il faut préciser qu'il ne s'agit pas de fayalite pure, car nous nous sommes placés en présence de silice libre en excès, et la composition est plus exactement : Si O_2 , $2 \text{Fe}_{0,99} \text{O} + 0,66 \text{Si O}_2$ (bien qu'ici contrairement au cas des solutions solides, la valeur de cet excès de silice soit théoriquement sans influence).

II. — HERCYNITE

Nous trouvons ici, un résultat encore plus voisin de la composition théorique $\text{Al}_2 \text{O}_3$, $\text{Fe}_{0,995} \text{O}$, ceci dans les conditions suivantes :

— $\text{H}_2 = 70,5 \%$ à 900°C ;

— léger excès d'alumine.

Il y a lieu de remarquer que l'hercynite a la structure spinelle comme la magnétite (mais c'est une spinelle normale et non inverse comme la magnétite), et l'analogie entre ces deux composés se manifeste en particulier dans la possibilité de substitution des ions aluminium et fer ferrique dans la magnétite comme l'a montré J. BENARD [22]. Mais au point de vue de la non stoechiométrie le cas de la magnétite mérite une étude plus détaillée.

III. — NON STOECHIOMETRIE DE LA MAGNETITE

La non stoechiométrie de la magnétite a déjà fait l'objet de plusieurs travaux : GREIG, POSNJAK, MERWIN et SOSMAN [36], J. WHITE [37] et L. S. DARKEN et R. W. GURRY [38]. Mais ces auteurs ont limité leurs études aux températures supérieures à 1150°C , et aux pressions d'oxygène supérieures à 10^{-7} atm. Or c'est un fait d'observation courante que la magnétite préparée à des températures inférieures à 1000°C dans les atmosphères oxydo-réductrices H_2 - H_2O correspondant à des pressions d'oxygène de l'ordre de 10^{-18} atm. présente un écart sensible par rapport à la formule théorique. Pourtant en extrapolant les résultats des travaux cités plus haut, on trouve que les magnétites préparées dans ces conditions devraient être exactement stoechiométriques.

On est donc amené à se demander si l'écart que nous observons provient seulement de nos conditions expérimentales, ou s'il peut être considéré comme une propriété intrinsèque de la magnétite. Or si nous trouvons effectivement un écart, il faut toutefois remarquer que celui-ci

est très faible et assez mal reproductible en valeur absolue. Ses variations en fonction de la température et de la composition gazeuse n'ont donc pas pu être suivies avec une précision suffisante : on peut seulement en déduire un sens de variation.

Préparation de la magnétite

Nous avons préparé la magnétite par réduction du sesquioxyde de fer par les atmosphères $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ou $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ dans l'appareil décrit précédemment (chap. II), suivant : $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Le sesquioxyde provient de la calcination à l'air d'oxalate ferreux Merck. Les conditions de température et de pression sont déterminées par le diagramme de CHAUDRON [39]. Il en résulte en particulier que la bande de compositions gazeuses correspondant à la magnétite diminue rapidement quand la température augmente. C'est pourquoi la plupart de nos expériences ont été conduites à des températures comprises entre 650 et 900 °C.

Le point le plus délicat de cette préparation est l'opération de trempe, précisément à cause du fort pourcentage de vapeur d'eau dans les gaz. C'est ici, en particulier, que nous avons dû avoir recours aux précautions spéciales décrites dans le chapitre « appareillage ».

- Dilution de l'hydrogène par de l'azote;
- Application du manchon d'argon ou d'azote désoxygéné;
- Trempe « sèche » sur bloc d'aluminium.

Notons que dans ces conditions, et particulièrement dans le cas de la trempe sèche, le risque d'oxydation est de beaucoup diminué. Or l'écart observé est du même ordre de grandeur que lorsque la trempe est effectuée sans précaution spéciale. On peut donc en conclure que celle-ci n'est pas une cause d'erreur importante.

Analyse de la magnétite

Principe

L'échantillon est dissous dans HCl concentré à froid. Sur une partie de la solution le fer ferreux est dosé directement par le bichromate de potassium après addition de H_2SO_4 1/9 et de H_3PO_4 (abaissant le potentiel rédox du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) et de diphénylamine sulfonate de potassium comme indicateur.

Sur une autre partie de la solution le fer ferrique est réduit à chaud par SnCl_2 dont l'excès est détruit par HgCl_2 après refroidissement. Le dosage du fer total ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) est alors effectué par le même bichromate avec les mêmes additions.

Il faut noter que toutes les causes d'erreur, au cours de cette opération, sont des oxydations par l'air ou par l'oxygène dissous dans les différents réactifs. Leur effet est d'augmenter l'éventuel écart à la

stoechiométrie. Aussi pour les éviter nous avons dû opérer comme suit :

Modifications du mode opératoire

L'attaque de la magnétite a été faite sous atmosphère inerte : CO_2 , azote désoxygéné, ou argon. Nous avons désoxygéné l'acide chlorhydrique en y faisant barboter, pendant 24 heures, de l'argon exempt d'oxygène à travers un verre fritté. Cet acide a été ensuite conservé dans un flacon de Kipp sous CO_2 .

Quant à l'oxygène dissous dans les réactifs utilisés pour le dosage, nous avons pu éliminer son influence en nous basant sur la remarque suivante : comme l'écart à la stoechiométrie est très petit, le rapport $\frac{\text{Fe}^2 + \text{Fe}^3}{\text{Fe}^2}$, que nous déterminons dans cette analyse, est très voisin

de la valeur théorique : 3,00. Donc si nous utilisons dans les deux parties du dosage (correspondant au fer ferreux et au fer total) des réactifs dont les quantités sont dans le rapport de 1 à 3, nous introduisons des erreurs qui sont sensiblement proportionnelles aux grandeurs à mesurer. Donc l'erreur sur le rapport de ces deux valeurs est seulement du second ordre et nous pouvons la négliger.

Ceci n'est valable cependant qu'à la condition d'utiliser les mêmes réactifs. C'est ainsi que nous avons été amenés à introduire dans la prise pour la détermination du fer ferreux des quantités de HgCl_2 qui autrement auraient été tout à fait inutiles.

De plus, pour que cette compensation soit parfaite, il ne suffit pas que les quantités de réactifs soient proportionnelles, il faut encore assurer l'égalité des concentrations et des températures. Ceci a été réalisé approximativement.

Résultats

Nous les exprimons par la valeur du rapport $R = \frac{\text{Fe}^2 + \text{Fe}^3}{\text{Fe}^2}$ ($R = 3,00$ dans la magnétite idéale).

La formule de la magnétite non stoechiométrique peut s'écrire : $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ou encore $\text{Fe}_{1-3x}^2\text{Fe}_{1+2x}^3 \square_x \text{O}_4$ (où $\square$ représente une lacune).

On passe de R à X par la relation $X = \frac{R-3}{3R-3}$ ($X = 0$ pour $R = 3,00$).

Nous avons fait plusieurs séries d'expériences pour trouver une loi reliant la composition de la magnétite à la composition gazeuse. Mais la faible valeur de X a rendu nos mesures trop imprécises, et on peut seulement donner l'allure des phénomènes que nous avons observés :

1°) Dans les atmosphères oxydo-réductrices relativement riches en vapeur d'eau ($\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}$ de l'ordre de 40 à 50) R est au moins égal à 3,19

(soit $X = 0,022$ et la formule devient sensiblement $\text{Fe}_{2,98}\text{O}_4$).

2°) R diminue avec $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}$ et atteint effectivement 3,00. Mais ce qui est remarquable c'est qu'on obtient ensuite des valeurs plus petites que 3, sans pourtant pénétrer dans le domaine de la phase protoxyde de fer. Cela tient vraisemblablement à un phénomène de diffusion sélective de l'hydrogène dans la phase solide. C'est un fait souvent observé à la limite côté fer de la phase protoxyde de fer où du fer métal se forme à l'intérieur des grains de protoxyde non réduit en surface. On est alors amené à se demander si les valeurs de 3,00 et légèrement supérieures, que nous avons trouvées correspondent à la magnétite idéale ou à des mélanges de petites quantités de protoxyde de fer dans des magnétites non stoechiométriques.

Le problème consiste donc à déceler de petites quantités de protoxyde de fer dans beaucoup de magnétite. La sensibilité des rayons X et des méthodes magnétiques est ici insuffisante. On peut bien dismuter ce protoxyde en fer et magnétite par chauffage vers 500°C , mais la quantité de fer métal qui en résulte est encore environ cinq fois plus petite.

Conclusion

Les écarts à la stoechiométrie que nous avons relatés pour les atmosphères oxydo-réductrices très oxydantes sont supérieures aux erreurs d'expérience et semblent pouvoir être retenus. Au contraire les valeurs trouvées côté protoxyde atteignent la composition théorique, mais sont sujettes à caution.

Mesures de conductivité électrique

Les variations de composition de la magnétite doivent normalement se répercuter sur ses propriétés physiques : densité, paramètre cristallin, conductivité électrique, point de fusion, etc.

Nous avons étudié en particulier comment varie la conductivité électrique de la magnétite avec la composition de l'atmosphère oxydo-réductrice dans laquelle elle est placée.

Dans un travail antérieur, C. WAGNER et E. KOCH [40] trouvent que la conductivité à $1\,000^\circ\text{C}$ est indépendante, à 1 % près, de la composition gazeuse. Ils placent une plaque de fer dans un mélange $\text{CO}-\text{CO}_2$ et la transforment en magnétite; puis ils font varier le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$ de 5,1 à 20. La précision de leurs mesures est de 1 %.

Nous opérons ici avec une meilleure précision, et dans un domaine oxydo-réducteur plus étendu.

Mode opératoire

Nous avons repris la technique utilisée par J. AUBRY et F. MARRION [6] pour le protoxyde de fer. Elle consiste à placer un mince fil de fer dans le domaine du fer métal, et à le transformer *in situ* en un fil d'oxyde. On mesure les variations de résistance de ce fil en fonction des variations de composition gazeuse. Les amenées de courant en platine ont une résistance négligeables. Les contacts platine-fer sont réalisés simplement en torsadant les extrémités des deux fils. Les mesures de résistance sont faites au pont de Wheatstone, la précision étant de 1 pour 1 000.

Résultats

Nous sommes partis d'un fil de fer Merck de 0,2 mm de diamètre et, après l'avoir recuit pendant 3 heures dans le domaine du fer à 900 °C, nous l'avons transformé en un fil de magnétite.

La composition gazeuse reste alors constante pendant plusieurs jours, caractérisée par $\frac{H_2O}{H_2} = 8,0$. A ce moment la résistance augmente encore légèrement et linéairement en fonction du temps. Il s'agit peut-être d'un phénomène de recristallisation de la magnétite; ou bien du fer métal passé en solution dans le platine lorsque le fil était dans le domaine du fer métal sort ensuite progressivement et s'oxyde. Si on fait alors passer $\frac{H_2O}{H_2}$ de 8,0 à 22,5 puis à 49,5 on constate que la résistance continue à augmenter tout à fait comme précédemment : voir figure ci-dessous (le temps est en heures, la résistance en ohms).

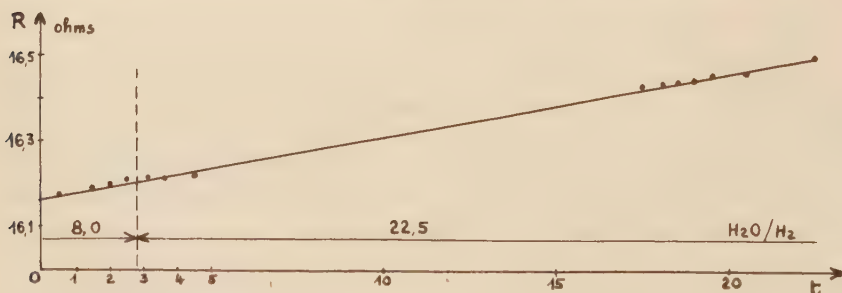


FIGURE 12

On peut donc conclure que la composition gazeuse est sans influence sur la conductivité électrique de la magnétite, tout au moins dans la limite de sensibilité de nos mesures d'une part, et dans la limite des compositions gazeuses étudiées d'autre part.

CONCLUSION

Cette étude montre les différents aspects du comportement du protoxyde de fer dans la chimie des oxydes, vu sous l'angle des phénomènes de non stoechiométrie.

Les principaux types de réaction sont : les dismutations en fer métal et ferrite, les formations de solutions solides, les combinaisons.

Il apparaît qu'un des facteurs essentiels dans la prévision des réactions est le rapport des rayons ioniques des éléments en présence. C'est le critère fondamental permettant de distinguer entre les réactions de dismutations et celles de dissolutions. Mais il faut tenir compte aussi de la structure cristalline et des forces de liaison, qui, comme dans le cas de l'oxyde de béryllium, peuvent être prépondérantes.

Pour la généralité de cette étude des dismutations du protoxyde de fer et de la magnétite, il resterait à envisager un certain nombre de métaux de transition, particulièrement ceux des colonnes 2 et 3 de la classification périodique pour lesquels les ferrites sont connus. Mais si le rayon ionique du métal permet théoriquement une dismutation du protoxyde avec formation de fer métal, ce phénomène peut être masqué par une réaction secondaire (cas des oxydes de cuivre, plomb, cadmium et zinc réductibles à température plus ou moins élevée par le fer métal).

A travers ces différentes possibilités de réaction, le protoxyde de fer, comparé à beaucoup d'autres oxydes des métaux de transition, se révèle particulièrement réactif à des températures relativement basses (inférieures à 1 000 °C). Cela se comprend si l'on se réfère au calcul que nous avons fait de l'affinité de la réaction hypothétique de dismutation en fer et oxyde ferrique, qui, ajoutée à la dismutation classique en fer et magnétite, traduit l'instabilité de l'oxyde ferreux à basse température.

Or le caractère non stoechiométrique du protoxyde de fer permet à cette instabilité de se manifester à des températures moyennes en augmentant les vitesses de réaction. On considère en effet qu'une réaction entre solides, conduisant à la formation d'un composé d'addition ou d'une solution solide, commence à l'interface de deux cristaux mais ne peut se poursuivre que par migration des atomes ou des ions de

l'un des deux constituants à travers la couche de produit formé. A cet égard le caractère non stoechiométrique du protoxyde de fer, de ses combinaisons et de ses solutions solides, favorise, par la présence de lacunes « mobiles », la diffusion des ions métalliques et par suite, l'avancement de la réaction. Dans les dismutations ces considérations sont pleinement valables lorsque l'un des produits de la réaction est miscible avec l'oxyde ferreux. C'est le cas du lithium. Mais dans tous les cas, le fer métal issu de la dismutation, peut diffuser facilement à travers le protoxyde de fer non stoechiométrique, conformément à un processus bien étudié dans l'oxydation superficielle du fer [41].

Le phénomène de non stoechiométrie se répercute ainsi non seulement sur les propriétés physiques du protoxyde de fer, mais aussi sur son comportement chimique, en augmentant considérablement sa réactivité. Il en résulte en particulier, à côté des propriétés déjà connues, une série de nouvelles réactions de dismutations, qui ont pu être étendues à la magnétite.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. HAY et J. WHITE. — *Jour. West Scotland Iron and Steel Inst.*, **47**, 87 (1939-1940).
- [2] A. KANZ, E. SCHEIL et E. H. SCHULTZ. — *Archiv. f. Eisenhütt.*, **8**, 67 (1934-1935).
- [3] V. CIRILLI et A. BURDESE. — *Proceedings International Symp. on the reactivity of solids*, Göterborg, 1952, II, 867.
- [4] A. BURDESE. — *Ricerca Sci.*, **24**, 782 et 1204 (1954).
- [5] *Recueil de données thermodynamiques*. Publication IRSID, novembre 1955.
M. REY. — *Equilibres chimiques et métallurgiques*. Paris, 1939.
- [6] F. MARION. — *La documentation métallurgique*, **87**, 136 (1955).
- [7] J. AUBRY et C. GLEITZER. — *Bull. Soc. Chim. France*, **24**, 809 (1957).
- [8] DE FORCRAND. — *C. R.*, **130**, 1465 (1900).
- [9] PIERRON. — *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, 237 (1939).
- [10] A. J. COHEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3762 (1952).
- [11] KING. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5849 (1954).
- [12] BONNICKSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1480 (1954).
- [13] V. CIRILLI et A. BURDESE. — *Atti Acad. Sci. Torino*, **86**, 46 (1951).
- [14] H. FORESTIER. — *C. R.*, **192**, 842 (1931).
- [15] M. ERCHAK, I. FANKUCHEN et R. WARD. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2085 (1946).
- [16] S. HILPERT et A. LINDNER. — *Z. physik. Chem.*, **B 22**, 395 (1933).
- [17] F. MARTIN et O. FUCHS. — *Z. anorg. Ch.*, **125**, 314 (1922).
- [18] E. J. W. VERWEY. — *Bull. Soc. Chim. France*, **16**, D 122 (1949).
- [19] R. COLLONGUES. — Thèse, Paris, 1954.
- [20] G. HUTTIG. — *J. Chim. Phys.*, **36**, 84 (1939).
- [21] H. FORESTIER et M. GALAND. — *C. R.*, **193**, 733 (1931).
- [22] J. BÉNARD. — *Ann. Chim.*, II, **12**, I, (1939).
- [23] G. MALQUORI et V. CIRILLI. — *Ric. Sci. e Ricostruz.*, **15**, 397 (1945).
- [24] E. POSNJAK et T. F. BARTH. — *Phys. Rev.*, **38**, 2234 (1931).
- [25] A. BURDESE. — *La metallurgia italiana*, **8-9**, 343 (1952).
- [26] J. ASTIER. — Rapport IRSID n° 996, mars 1953.
- [27] V. CIRILLI. — *Gazz. Chim. Ital.*, **76**, 339 (1946).
- [28] R. SCHENCK et T. DINGMANN. — *Z. anorg. Chem.*, **166**, 113 (1927).

- [29] A. V. SHASHKINA et YA I. GERASIMOV. — *Zhur. Fiz. Khim.*, **27**, 399 (1953).
- [30] W. A. WEYL. — *J. Phys. and Col. Chem.*, **55**, 507 (1951).
- [31] F. KORBER et W. ØELSEN. — *Z. Elektrochem.*, **46**, 188 (1940).
- [32] R. SCHENCK, H. FRANTZ et H. WILLECKE. — *Z. anorg. Chem.*, **184**, I (1929).
- [33] V. MONTORO. — *La metallurgia italiana*, **44**, 457 (1952).
- [34] P. K. FOSTER et A. J. E. WELCH. — *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1626 (1956).
- [35] V. CIRILLI. — *Gazz. Chim. Ital.*, **76**, 331 (1946).
- [36] GREIG, POSNJAK, MERWIN et SOSMAN. — *Am. J. Sci.*, **30**, 239 (1935).
- [37] J. WHITE. — *J. Iron Steel Inst. London, Carnegie Schol. Mem.*, **27**, I (1938).
- [38] L. S. DARKEN et R. W. GURRY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 798 (1946).
- [39] G. CHAUDRON. — *Ann. Chim.*, **16**, 221 (1921).
- [40] C. WAGNER et E. KOCH. — *Z. phys. Chem.*, **B 32**, 439 (1936).
- [41] L. HIMMEL, R. F. MEHL et C. E. BIRCHENALL. — *J. Metals*, **5**, 827 (1953).

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

APPLICATIONS DES RADIOELEMENTS A L'ANALYSE CHIMIQUE

VU et APPROUVÉ :

Nancy, le 25 février 1959,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

URION.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 25 février 1959,

*Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,*

G. MAYER.

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN -- GAP

Dépôt légal 88 - 1959

